



Уральский  
федеральный  
университет

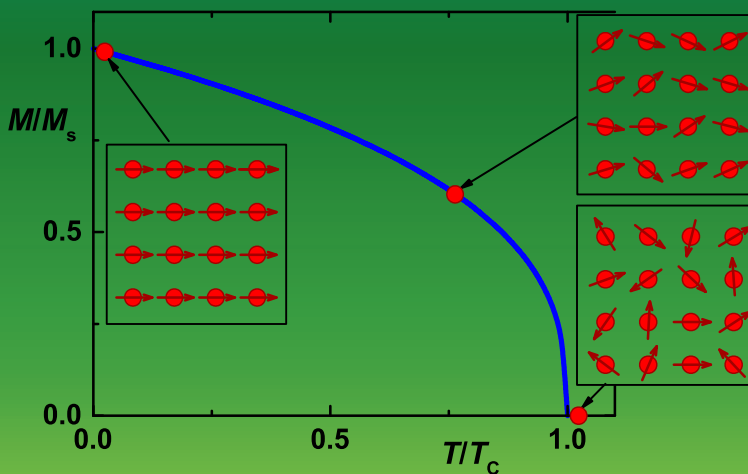
имени первого Президента  
России Б.Н.Ельцина

Институт естественных наук  
и математики

**Н. В. МУШНИКОВ**

# МАГНЕТИЗМ И МАГНИТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Учебное пособие



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА

Н. В. Мушников

# МАГНЕТИЗМ И МАГНИТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Учебное пособие

Рекомендовано методическим советом УрФУ  
для студентов, обучающихся по программе магистратуры  
по направлениям подготовки  
03.04.02 «Физика», 27.04.01 «Стандартизация и метрология»,  
по программе специалитета по направлению  
03.05.01 «Астрономия»

Екатеринбург  
Издательство Уральского университета  
2017

УДК 537.61(075.8)  
М932

Рецензенты:

лаборатория физики магнитных пленок  
Института физики им. Л. В. Киренского СО РАН  
(заведующий лабораторией  
доктор физико-математических наук, профессор Р. С. Исаков);  
М. В. Медведев, доктор физико-математических наук, профессор,  
главный научный сотрудник Института электрофизики УрО РАН

**Мушников, Н. В.**

М932 Магнетизм и магнитные фазовые переходы : учеб. пособие /  
Н. В. Мушников ; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал.  
федер. ун-т. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2017. — 168 с.

ISBN 978-5-7996-2049-3

Учебное пособие дает общие представления о механизмах магнитных фазовых переходов, а также обобщает наиболее важные результаты, полученные в этой области науки о магнетизме. Исследование магнитных фазовых переходов позволяет установить механизмы формирования магнитного упорядочения. В области перехода происходит контролируемое изменение намагниченности, электросопротивления, теплоемкости, объема и других параметров системы, что представляет практический интерес для использования в технических устройствах.

Адресовано студентам старших курсов и аспирантам, заинтересованным в получении дополнительных знаний в области физики магнитных фазовых переходов, а также в смежных областях магнетизма.

УДК 537.61(075.8)

# ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ПРЕДИСЛОВИЕ .....</b>	<b>5</b>
<b>1. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МАГНИТНЫХ     ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ .....</b>	<b>7</b>
<b>2. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ТИПА ПОРЯДОК — БЕСПОРЯДОК .....</b>	<b>12</b>
2.1. Параметр порядка. Теория Ландау фазовых переходов. Критические индексы. Методы определения температуры Кюри .....	12
2.2. Носители магнетизма. Система невзаимодействующих моментов. Парамагнетизм Ланжевена .....	18
2.3. Модель Гейзенберга. Приближение среднего поля. Фазовые переходы ферромагнетик — парамагнетик для локализованных моментов. Модель Поттса. Модель Изинга .....	23
2.4. Теория Нееля молекулярного поля многоподрешеточных магнетиков. Фазовый переход антиферромагнетик — парамагнетик .....	30
2.5. Фазовый переход ферримагнетик — парамагнетик .....	35
2.6. Слабый ферромагнетизм .....	37
2.7. Фазовый переход ферромагнетик — парамагнетик для коллективизированных моментов. Парамагнетизм Паули. Критерий Стонера .....	39
2.8. Зонный метамагнетизм. Пиромагнетизм .....	44
2.9. Индуцированные давлением фазовые переходы. Обменно-стрикционный механизм переходов 1-го рода. Теория Бина — Родбела .....	50
2.10. Квантовые фазовые переходы .....	56
<b>3. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ТИПА ПОРЯДОК — ПОРЯДОК .....</b>	<b>64</b>
3.1. Спонтанные переходы ферромагнетик — антиферромагнетик. Обменно-стрикционная модель Киттеля .....	64
3.2. Индуцированные магнитным полем фазовые переходы в изотропных ферримагнетиках .....	70
3.3. Спонтанные спин-переориентационные фазовые переходы .....	73
3.4. Индуцированные магнитным полем спин-переориентационные фазовые переходы .....	82
3.5. Фазовые переходы, обусловленные конкуренцией обменных взаимодействий и анизотропии .....	87
3.6. Спиральные магнитные структуры .....	93



<b>4. МАГНИТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ, СОПРОВОЖДАЮЩИЕСЯ ИЗМЕНЕНИЕМ СТРУКТУРЫ, ТЕПЛОВЫМИ И РЕЗИСТИВНЫМИ ЭФФЕКТАМИ .....</b>	<b>102</b>
4.1. Мартенситные превращения. Магнитоуправляемый эффект памяти формы .....	102
4.2. Магнитокалорический эффект в окрестности магнитных фазовых переходов .....	111
4.3. Магнитные фазовые переходы, сопровождающиеся изменением электронной структуры и электропроводности .....	118
4.3.1. Гигантское магнитосопротивление .....	119
4.3.2. Механизмы колоссального магнитосопротивления .....	121
4.3.3. Эффект Кондо .....	131
<b>5. МАГНИТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУРАХ И НАНОКЛАСТЕРАХ.....</b>	<b>136</b>
5.1. Системы с изолированными спинами и димеры .....	137
5.2. Одномерные цепочки спинов и спиновые лестницы .....	141
5.3. Двумерные системы .....	147
5.4. Нанокластеры.....	149
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>158</b>
<b>БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ.....</b>	<b>160</b>

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Явление магнетизма — одно из фундаментальных свойств материи. В природе не существует немагнитных материалов. В любом веществе, внесенном в постоянное магнитное поле, формируется отклик — намагниченность. В зависимости от величины и физической природы этого отклика вещества подразделяются на слабомагнитные (диамагнетики, парамагнетики) и сильномагнитные (ферро- и ферримагнетики, антиферромагнетики, среды с неколлинеарным магнитным упорядочением). Формирование магнитных фаз с разными типами магнитного упорядочения обусловлено определенными взаимодействиями в системе носителей магнетизма.

Магнитное упорядочение в веществе может изменяться при изменении внешних условий: одна магнитная фаза может перейти в другую. Магнитные фазовые переходы интенсивно исследуются как теоретиками, так и экспериментаторами. С одной стороны, исследование магнитных фазовых переходов позволяет установить механизмы формирования магнитного упорядочения, закономерности поведения системы в критической области фазового перехода. С другой стороны, системы с магнитными фазовыми переходами представляют практический интерес, поскольку в области перехода происходит контролируемое изменение намагниченности, электросопротивления, теплоемкости, объема и других параметров.

Предлагаемый курс призван дать общие представления о физике магнитных фазовых переходов. Он содержит как разделы, традиционно включаемые в курсы по магнетизму, так и относительно новые направления, привлекающие активное внимание исследователей. Основной материал изложен в четырех главах. Первая глава вводит понятия фазы и фазового перехода.

Во второй главе рассмотрены переходы из магнитоупорядоченной в неупорядоченную фазу. Изложена феноменологическая теория Ландау, дано описание переходов ферромагнетик — парамагнетик для системы с локализованными магнитными моментами, а также для системы коллективизированных электронов. Отдельный параграф посвящен квантовым фазовым переходам. Фазовые переходы из одной упорядоченной фазы в другую обсуждаются в третьей главе. Показана движущая сила спонтанной магнитострикции в переходе ферромагнетик — антиферромагнетик. Рассмотрены механизмы спин-переориентационных переходов, связанных с конкуренцией вкладов в магнитную анизотропию и в обменные взаимодействия. Аномалии физических свойств в области магнитных фазовых переходов обсуждаются в четвертой главе. Это управляемые магнитным полем мартенситные превращения, сопровождающиеся гигантским изменением размеров и формы образца, магнитокалорический эффект, гигантское и колоссальное магнитосопротивление. В заключительной, пятой главе рассмотрены магнитные фазовые переходы в низкоразмерных структурах и нанокластерах.

# 1. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МАГНИТНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ

Однородное вещество в зависимости от внешних условий может находиться в различных состояниях. Типичный пример, известный из школьного курса, — агрегатные состояния вещества (лед — вода — пар). Это могут быть также и разные магнитные состояния, например, ферромагнетик — парамагнетик. С другой стороны, при заданных внешних условиях в тепловом равновесии многокомпонентное вещество может распадаться на соприкасающиеся однородные части, находящиеся в различных макроскопических состояниях. В термодинамике для описания свойств таких частей вводят понятие фазы. *Фазой называется однородная по своим свойствам часть термодинамической системы, макроскопические свойства которой во всех точках одинаковы.* Если термодинамическая система состоит из нескольких фаз, то каждая фаза отделена от других фаз поверхностью раздела.

В однокомпонентных системах фазы различаются по характеру структурной организации вещества на молекулярном уровне, а магнитные фазы — по взаимной ориентации магнитных моментов. Например, полиморфные кристаллические модификации железа (рис. 1.1) являются различными фазовыми состояниями, которые отличаются характером взаимного расположения атомов железа. С помощью закалки можно получить состояние, включающее смесь полиморфных фаз. При этом фазы могут кардинально различаться по их магнитным свойствам. Так, при комнатной температуре  $\alpha$ -Fe является ферромагнетиком, а  $\gamma$ -фаза железа парамагнитна. В многокомпонентных системах часто возникает еще одно дополнительное различие между фазами — по элементному составу компонентов.

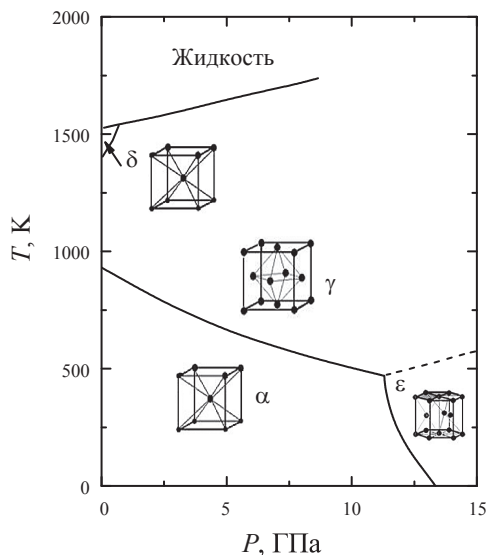


Рис. 1.1. Фазовая  $P$  —  $T$  диаграмма железа

Каждая фаза характеризуется своим набором магнитных, электрических, тепловых, механических и других свойств. Вследствие различия свойств разные фазы описываются различными уравнениями состояния. Равновесное состояние каждой фазы задается соответствующим набором макроскопических параметров, которые могут быть условно разделены на внешние и внутренние параметры. Для изучения магнитных фазовых переходов наиболее важными параметрами являются температура  $T$ , энтропия  $S$ , давление  $P$ , объем  $V$ , намагниченность  $M$ , напряженность магнитного поля  $H$ . При этом зачастую в качестве параметров, определяющих влияние внешних условий на равновесие системы, выступают  $T$ ,  $P$  и  $H$ . Термодинамический потенциал (свободную энергию) системы обычно представляют в виде

$$F = -TS - PV - MH. \quad (1.1)$$

При данных условиях термодинамически стабильной является фаза, обладающая наименьшей свободной энергией. Если

в результате плавного изменения внешнего параметра это соотношение изменяется в пользу другой фазы, происходит фазовый переход. Таким образом, *фазовый переход — это переход вещества из одной термодинамической фазы в другую при изменении внешних условий.*

Максимальное число одновременно сосуществующих фазовых состояний вещества определяется *правилом фаз Гиббса*. Пусть  $n$  — число параметров, характеризующих равновесное состояние системы. Однако не всегда эти параметры являются независимыми. Число независимых параметров  $\nu$ , однозначно определяющих состояние термодинамической системы, называют числом термодинамических степеней свободы. Количество фаз  $j$ , которые могут одновременно существовать в системе, где каждая фаза содержит не более  $k$  компонентов, в соответствии с правилом Гиббса можно определить из соотношения

$$j + \nu = k + n. \quad (1.2)$$

В частности, при переменных давлении и температуре ( $n = 2$ ) в случае однокомпонентной системы ( $k = 1$ ) имеем соотношение  $j + \nu = 3$ . Поэтому одна фаза ( $j = 1$ ) стабильна при одновременном изменении в некоторых пределах двух параметров — температуры и давления (рис. 1.1). Две фазы ( $j = 2$ ) сосуществуют при произвольном изменении только одного независимого параметра, давления или температуры, на линиях, разделяющих фазы. Три фазы могут сосуществовать лишь при числе степеней свободы  $\nu = 0$ , т. е. при фиксированных давлении и температуре (тройная точка между  $\alpha$ -,  $\gamma$ - и  $\epsilon$ -фазами на рис. 1.1).

Пусть при изменении внешнего параметра система испытывает фазовый переход. Очевидно, что в точке перехода термодинамические потенциалы (1.1) двух фаз равны между собой. Что касается производных термодинамического потенциала, то они могут быть как непрерывными, так и терпеть разрыв в точке перехода. Переходы, при которых первые производные термодинамического потенциала терпят разрыв, т. е. скачком изменяются такие параметры, как энтропия, объем, намагниченность, называют

*фазовыми переходами 1-го рода.* К фазовым переходам 1-го рода относятся, в частности, переходы с изменением агрегатного состояния вещества (плавление и кристаллизация, испарение и конденсация) и большинство структурных фазовых переходов, а в магнетизме — метамагнитные переходы. Такие переходы, как правило, сопровождаются гистерезисом.

При *фазовом переходе 2-го рода* терпят разрыв вторые производные термодинамического потенциала, а первые являются непрерывными функциями. Скачок испытывают теплоемкость, коэффициент теплового расширения, магнитная восприимчивость. Фазовые переходы 2-го рода сопровождаются изменением симметрии строения вещества. Для упорядоченной фазы можно ввести понятие параметра порядка — характеристику, которая имеет ненулевые значения вдали от перехода, уменьшается до нуля по мере приближения к точке перехода и остается равной нулю в менее упорядоченной фазе. К фазовым переходам 2-го рода относятся, например, переходы ферромагнетик — парамагнетик (параметр порядка — намагниченность), а среди структурных — переходы в упорядочивающихся сплавах. Такие переходы обычно происходят без гистерезиса. Современная физика исследует также системы, обладающие фазовыми переходами 3-го или более высокого рода.

Не всегда род перехода однозначно удастся определить экспериментально. В неоднородных системах размытый вследствие локальных флуктуаций состава фазовый переход 1-го рода во многих экспериментах проявляется аналогично фазовому переходу 2-го рода. В этом случае говорят о переходе 1-го рода, близком ко 2-му.

Магнитные фазы различаются взаимной ориентацией магнитных моментов в пространстве и ролью тепловых либо квантовых магнитных флуктуаций (локальных изменений амплитуды либо ориентации магнитных моментов). Системы, в которых магнитные флуктуации малы и взаимная ориентация магнитных моментов фиксирована, будем называть упорядоченными магнитными фазами или фазами типа «порядок» (ферромагнетики,

антиферромагнетики, ферримагнетики, гелимагнетики). Среди упорядоченных фаз отдельное место занимают магнитные фазы, в которых магнитные моменты хаотически ориентированы в пространстве, т. е. имеется топологический беспорядок (спиновое и кластерное стекло, сперимагнетики, сперомагнетики, асперомагнетики). Магнитные фазы, в которых тепловые и квантовые спиновые флуктуации не позволяют магнитным моментам организоваться в упорядоченные структуры, будем называть неупорядоченными фазами или фазами типа «беспорядок» (парамагнетики Ланжевена и Паули, суперпарамагнетики). Наконец, если в материале отсутствуют локализованные или коллективизированные носители магнитных моментов, то его отклик на магнитное поле может быть обусловлен индукционными токами (диамагнетики и сверхпроводники) или деформацией не сферически симметричной электронной оболочки (парамагнетики Ван-Флека).

Детальное изложение многообразия видов магнитного упорядочения в твердых телах приведено в обзоре [1]. В нем рассмотрены 14 принципиально различающихся магнитных фаз, показана взаимосвязь между фазами, рассмотрены изменения магнитной структуры ферромагнетика, обусловленные аморфностью твердых тел, обменными взаимодействиями и магнитной анизотропией. В рамках данного курса мы не будем углубляться в физические причины формирования того или иного магнитного порядка, а сосредоточимся главным образом на причинах изменения типа магнитного порядка при изменении внешних условий.



## 2. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ТИПА ПОРЯДОК — БЕСПОРЯДОК

### 2.1. Параметр порядка. Теория Ландау фазовых переходов. Критические индексы.

#### Методы определения температуры Кюри

Рассмотрим переход ферромагнетика в парамагнитное состояние при повышении температуры. Не затрагивая природу возникновения магнитных моментов в веществе и механизмы магнитного упорядочения, Л. Д. Ландау в 1937 г. предложил общую трактовку всех фазовых переходов 2-го рода как точек изменения симметрии: выше точки перехода система обладает более высокой симметрией, чем ниже точки перехода [2]. В магнетике выше точки перехода направления спинов распределены хаотически. Поэтому одновременный поворот всех спинов не меняет физические свойства системы. Ниже точки перехода спины имеют преимущественную ориентацию. Одновременный их поворот изменяет направление магнитного момента системы.

Сама симметрия в точке перехода изменяется скачком. Однако величина, характеризующая асимметрию, которая получила название *параметра порядка*, может изменяться непрерывно. Для перехода ферромагнетик — парамагнетик таким параметром порядка является спонтанная намагниченность, которая равна нулю выше точки перехода (температуры Кюри) и в самой точке перехода, но нарастает по мере удаления от точки перехода в ферромагнитной фазе. Следовательно, намагниченность ферромагнетика является независимой переменной, значение которой как функции температуры и магнитного поля определяется соответствующими условиями равновесия.

Пусть давление, объем, количество частиц в системе остаются неизменными. В этом случае выражение (1.1) для свободной энергии будет включать только два слагаемых:

$$F = -TS - MH. \quad (2.1)$$

Поскольку вблизи точки Кюри ( $T_C$ ) намагниченность мала, свободная энергия может быть разложена по степеням параметра порядка — намагниченности. При учете обменного взаимодействия разложение будет содержать лишь члены четных степеней:

$$F(M, H) = -MH + \frac{a(T)}{2}M^2 + \frac{b}{4}M^4 + \frac{c}{6}M^6 + \dots \quad (2.2)$$

Здесь предполагается, что параметры  $b$  и  $c$  слабо зависят от температуры (их температурной зависимостью можно пренебречь), а параметр  $a$  изменяется плавно с изменением температуры и обращается в 0 при  $T = T_C$ :

$$a(T) = \alpha(T - T_C). \quad (2.3)$$

Минимизируя выражение (2.2) по  $M$ , получим

$$H = a(T)M + bM^3 + cM^5 + \dots \quad (2.4)$$

Для описания фазового перехода 2-го рода достаточно ограничиться лишь двумя первыми слагаемыми в выражении (2.4), положив  $c = 0$ . В отсутствие магнитного поля ( $H = 0$ ) зависимость  $F(M)$  в области положительных значений  $M$  имеет один минимум (рис. 2.1, *а*), положение которого (отмечено стрелкой) с ростом температуры смещается в область малых  $M$  и достигает значения  $M = 0$  при  $T = T_C$ . Температурная зависимость спонтанной намагниченности приведена на рис. 2.1, *б*. Она задается выражением

$$M^2 = \frac{\alpha}{b}(T_C - T). \quad (2.5)$$

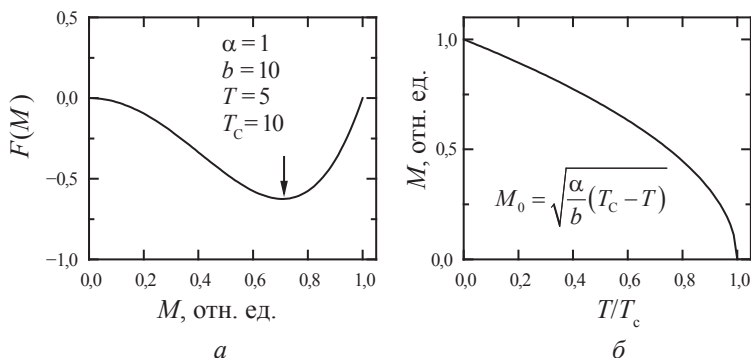


Рис. 2.1. Зависимость свободной энергии (2.2) ферромагнетика от намагниченности (а) и температурная зависимость намагниченности (б) в теории Ландау фазовых переходов 2-го рода

Следовательно, в ферромагнитной области температур  $M \sim (T_c - T)^\beta$ , где  $\beta = 1/2$  носит название *критического индекса*. Аналогичным образом можно получить критические индексы, описывающие температурные зависимости вблизи  $T_c$  для магнитной восприимчивости и теплоемкости, радиуса корреляции флуктуаций намагниченности и спин-спиновой корреляционной функции. В табл. 2.1 приведены основные критические индексы, характеризующие переход ферромагнетик — парамагнетик [3].

Критические индексы имеют универсальный характер: не зависят от физической природы вещества, а зависят только от размерности пространства, числа компонент, тензорных свойств параметра порядка и общего характера взаимодействия (дальнодействующее или короткодействующее).

Наиболее точное описание критического поведения термодинамических величин магнетика в окрестности магнитного фазового перехода достигается с помощью метода ренормализационной группы, основанного на представлении о масштабной инвариантности (гипотезе подобия, или скенлинге) и позволяющего учесть флуктуации параметра порядка. С помощью этого

метода удастся с хорошей точностью вычислить критические индексы для различных моделей магнитного упорядочения.

Таблица 2.1

**Выражения для критических индексов магнитного фазового перехода 2-го рода ферромагнетик — парамагнетик и их расчетные значения, полученные из теории Ландау для изотропных магнетиков. Параметр  $\tau$  характеризует отклонение от  $T_c$  ( $\tau = T - T_c$ )**

Обозначение	Определение	Название перехода	Значение индекса
$\alpha'$	$C_p \sim (-\tau)^{\alpha'}$ , $\tau < 0$	Температурная зависимость теплоемкости ниже точки Кюри	0 (скачок)
$\alpha$	$C_p \sim (-\tau)^{\alpha'}$ , $\tau > 0$	Температурная зависимость теплоемкости выше точки Кюри	0 (скачок)
$\beta$	$M \sim (-\tau)^\beta$	Температурная зависимость спонтанной намагниченности	1/2
$\gamma$	$\chi_0 \sim \tau^{-\gamma}$	Температурная зависимость магнитной восприимчивости выше точки Кюри	1
$\delta$	$M \sim H^{1/\delta}$ , $\tau = 0$	Кривая намагничивания в точке Кюри	3
$\nu'$	$r_c \sim (-\tau)^{-\nu'}$ , $\tau < 0$	Радиус корреляции флуктуаций намагниченности ниже точки Кюри	0,5
$\nu$	$r_c \sim \tau^{-\nu}$ , $\tau > 0$	Радиус корреляции флуктуаций намагниченности выше точки Кюри	0,5
$\eta$	$G(r) \sim r^{-(d-2+\eta)}$	Спин-спиновая корреляционная функция	0

Критические индексы связаны друг с другом определенными соотношениями, которые являются следствием гипотезы масштабной инвариантности:

$$\begin{aligned}\alpha + 2\beta + \gamma &= 2, \\ \beta\delta &= \beta + \gamma, \\ dv &= 2 - \alpha, \\ \gamma &= v(2 - \eta).\end{aligned}\tag{2.6}$$

Поэтому из шести критических индексов, приведенных в соотношениях (2.6), независимыми являются лишь два.

Несмотря на то что теория Ландау была разработана для фазовых переходов 2-го рода, она позволяет давать адекватное описание и фазовым переходам 1-го рода. Для этого достаточно лишь учесть член шестого порядка в разложении свободной энергии по намагниченности (2.2). Пусть, как и в приведенном выше рассмотрении, зависимым от температуры является лишь коэффициент  $a$ :

$$a(T) = \alpha(T - T_0).\tag{2.7}$$

Здесь  $T_0$  — температура, при которой коэффициент  $a$  изменяет знак, и она, вообще говоря, не совпадает с температурой Кюри. При значениях параметров  $\alpha > 0$ ,  $b < 0$ ,  $c > 0$  на зависимости  $F(M)$  возникает два минимума — при  $M = 0$  и в области  $0 \leq M \leq 1$ . При низких температурах более глубокий минимум соответствует ненулевой намагниченности. При температуре  $T_c$ , которая выше  $T_0$ , оба минимума соответствуют одинаковой энергии (рис. 2.2,  $a$ ) и система скачком изменяет намагниченность от значения  $M_0$  до нуля, т. е. происходит фазовый переход 1-го рода. При температуре Кюри мы имеем равенство энергий для двух фаз с разной намагниченностью  $F(M_0) = F(0)$ . Кроме того, поскольку состояние с намагниченностью  $M_0$  стабильно, то  $F'(M_0) = 0$ . Следовательно, имеем систему двух уравнений:

$$\begin{cases} \frac{\alpha(T_c - T_0)}{2} + \frac{b}{4}M_0^2 + \frac{c}{6}M_0^4 = 0, \\ \alpha(T_c - T_0) + bM_0^2 + cM_0^4 = 0. \end{cases}\tag{2.8}$$

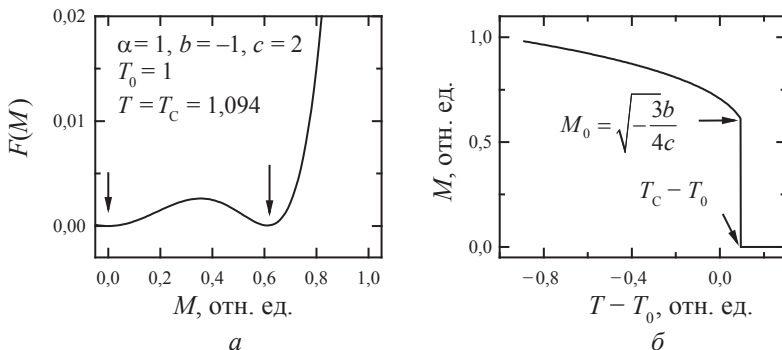


Рис. 2.2. Зависимость свободной энергии (2.2) ферромагнетика от намагниченности (а) и температурная зависимость намагниченности (б) в теории Ландау фазовых переходов 1-го рода

Отсюда легко найти намагниченность  $M_0$  и температуру фазового перехода:

$$M_0^2 = -\frac{3b}{4c}, \quad T_C - T_0 = \frac{3b^2}{16\alpha c}. \quad (2.9)$$

Поскольку  $\alpha > 0$ ,  $b < 0$ ,  $c > 0$ , намагниченность  $M_0$  положительна, а температура Кюри  $T_C$  всегда выше  $T_0$ . Температурная зависимость намагниченности ферромагнетика с фазовым переходом 1-го рода приведена на рис. 2.2, б.

На основе теории Ландау разработано несколько способов определения температуры Кюри ферромагнетиков. Самый простой способ основан на формуле (2.5). Если построить зависимость  $M^2(T)$ , то она должна быть прямой линией вблизи  $T_C$  и пересекать ось абсцисс при  $T = T_C$ . Однако результат будет зависеть от величины поля, в котором измерена намагниченность. Этого недостатка лишен метод Белова — Аррота [4]. С учетом только двух слагаемых в (2.4) можно записать  $H/M = \alpha(T_C - T) + cM^2$ . Если построить зависимости  $H/M$  от  $M^2$ , то при  $T = T_C$  такая зависимость будет прямой, исходящей из начала координат. Метод дает точный результат, если образец однороден. Для неоднородных

образцов средняя температура Кюри наиболее точно может быть определена из измерений восприимчивости в разных магнитных полях на основе правила  $2^{1/3}$ , разработанного А. В. Королевым и др. [5]. В таком подходе удастся полностью исключить влияние магнитного поля на магнитную систему, результаты столь же достоверны, как и полученные из немагнитных методов (например, из измерений температурной зависимости теплоемкости).

Следует отметить одну удивительную особенность теории Ландау. Разложение свободной энергии в ряд по намагниченности (2.2) корректно только в случае, если намагниченность является малым параметром. Тем не менее такой подход может быть использован в первом приближении и для интерпретации всей температурной зависимости намагниченности, включая низкотемпературный участок, где намагниченность близка к своему максимальному значению. Более точное описание намагниченности при низких температурах возможно в рамках квантово-механического подхода.

## **2.2. Носители магнетизма.**

### **Система невзаимодействующих моментов.**

#### **Парамагнетизм Ланжевена**

Поскольку магнетизм представляет собой квантовое явление, для корректного описания фазовых переходов в магнетиках необходимо вспомнить, как происходит формирование магнитных моментов на микроскопическом уровне. Основными носителями магнетизма являются электроны, расположенные на частично заполненных орбиталях. Каждый электрон, наряду с зарядом, обладает собственным моментом импульса (спином) и соответствующим ему магнитным моментом, который получил название «магнетон Бора»,  $\mu_B = 9,27 \times 10^{-24}$  Дж/Тл. Располагаясь на электронной оболочке атома, электрон приобретает орбитальный магнитный момент. Если внутренние  $d$ - и  $f$ -электронные оболочки не полностью заняты электронами, спиновые и орбитальные моменты электронов оказываются нескомпенсированными.

Их векторное суммирование приводит к формированию спин-нового  $\vec{S}$  и орбитального  $\vec{L}$  моментов. В результате спин-орбитального взаимодействия эти моменты формируют полный угловой момент атома  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ . Квантовое число полного углового момента может принимать лишь дискретные значения от  $J = L - S$  до  $J = L + S$ , образуя мультиплет энергетических уровней. Уровень с наименьшей энергией называется уровнем основного состояния данного мультиплета. Магнитный момент атома в основном состоянии равен

$$\mu = -g\mu_B J, \quad (2.10)$$

где спектроскопический фактор Ланде  $g$  определяется только квантовыми числами атома:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (2.11)$$

Если известно число электронов на  $f$ - или  $d$ -электронной оболочке, то значения квантовых чисел  $S$ ,  $L$  и  $J$  для свободного атома в основном состоянии можно определить на основе схемы уровней с учетом того, что на каждом уровне можно разместить не более двух электронов с противоположным спином. Порядок заполнения электронных оболочек определяется правилом Хунда:

1) электроны располагаются так, чтобы их суммарный спин  $S$  был максимальным;

2) значение орбитального момента  $L$  также должно быть максимальным, если выполнено правило (1);

3) если оболочка заполнена менее чем наполовину, то полный угловой момент определяется соотношением  $J = L - S$ , а для заполненной более чем наполовину оболочки  $J = L + S$ .

В качестве примера на рис. 2.3 приведена схема заполнения  $4f$ -электронной оболочки для атомов Nd и Ho с тремя и десятью электронами соответственно. Легко видеть, что максимальным спином обладает редкоземельный атом с наполовину заполненной оболочкой (Gd). В этом случае все спины электронов имеют



одинаковое направление и  $S = 7/2$ , тогда как орбитальные моменты электронов оказываются скомпенсированными ( $L = 0$ ). Максимальным орбитальным моментом  $L = 6$  обладают атомы, у которых число  $f$ -электронов равно 3, 4, 10, 11.

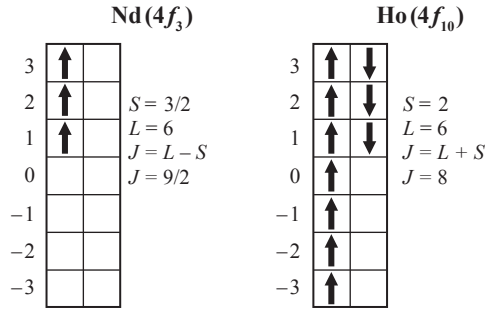


Рис. 2.3. Заполнение  $4f$ -электронной оболочки атомов Nd и Ho в соответствии с правилом Хунда

Зная квантовые числа  $J$ ,  $L$ ,  $S$  магнитного атома и число  $N$  таких атомов в системе, можно описать магнитные свойства системы. Пусть в качестве оси квантования выбрана ось  $z$ . Тогда  $z$ -компонента вектора  $J$  квантуется и может принимать  $2J + 1$  значения от  $m = -J$  до  $m = +J$ . В системе невзаимодействующих атомов в отсутствие магнитного поля все  $2J + 1$  состояния вырождены, т. е. имеют одинаковую энергию. В магнитном поле, приложенном в направлении оси  $z$ , вырождение снимается и энергия уровней становится равной

$$E_H = -\mu_0 \bar{\boldsymbol{\mu}} \cdot \bar{\mathbf{H}} = -\mu_0 \mu_z H = g m \mu_0 \mu_B H, \quad (2.12)$$

где  $\bar{\boldsymbol{\mu}}$  — магнитный момент атома;  $\mu_z = -g m \mu_B$  — его компонента в направлении приложенного поля;  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$  Тл · м · А<sup>-1</sup> — магнитная постоянная. Расщепление уровней, соответствующее формуле (2.12), схематически показано на рис. 2.4. Все уровни расположены эквидистантно, полное расщепление мультиплета пропорционально приложенному полю.

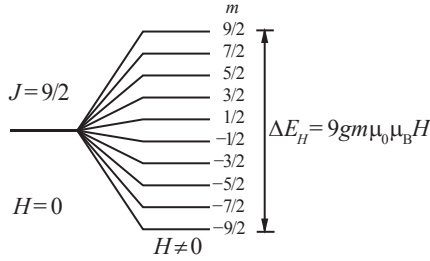


Рис. 2.4. Расщепление 2 + 1-кратно вырожденного уровня  $J = 9/2$  в магнитном поле

При нулевой температуре все  $N$  магнитных атомов в системе занимают самый нижний уровень и намагниченность системы равна

$$M = -N\mu_z = NgJ\mu_B. \quad (2.13)$$

С ростом температуры начинают заполняться более высоколежащие уровни. Степень их заполнения зависит от температуры, а также от величины энергии, разделяющей уровни. Относительная заселенность каждого уровня при температуре  $T$  и напряженности магнитного поля  $H$  задается распределением Максвелла — Больцмана, для которого вероятность  $P_i$  для атома находиться в состоянии с энергией  $E_i$  равна

$$P_i = \frac{\exp(-E_i / k_B T)}{\sum_i \exp(-E_i / k_B T)}. \quad (2.14)$$

Здесь  $k_B = 1,38 \times 10^{-23}$  Дж/К — постоянная Больцмана. Намагниченность такой системы представляет собой статистическое среднее, полученное умножением магнитного момента  $\mu_z = -gm\mu_B$  для каждого состояния на вероятность этого состояния и суммированием по всем состояниям:

$$M = -N\langle\mu_z\rangle = N \frac{\sum_{m=-J}^J -gm\mu_B \exp(-gm\mu_0\mu_B H / k_B T)}{\sum_{m=-J}^J \exp(-gm\mu_0\mu_B H / k_B T)}. \quad (2.15)$$

После несложных преобразований (см., например, [6]) выражение для намагниченности парамагнетика с локализованными невзаимодействующими моментами (парамагнетика Ланжевена) принимает вид

$$M = -N\mu_z = Ng J\mu_B B_J(x), \quad (2.16)$$

где  $B_J(x)$  — функция Бриллюэна:

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth \frac{(2J+1)x}{2J} - \frac{1}{2J} \coth \frac{x}{2J}. \quad (2.17)$$

Аргумент функции Бриллюэна определяется соотношением между магнитным полем, ответственным за расщепление уровней, и температурой, приводящей к заполнению высоколежащих энергетических уровней:

$$x = \frac{g J \mu_B \mu_0 H}{k_B T}. \quad (2.18)$$

Определим начальную магнитную восприимчивость парамагнетика. В случае малых магнитных полей и ненулевых температур аргумент  $x$  является малым параметром. Учитывая, что для малых  $x$

$$\coth x = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \dots, \quad (2.19)$$

и принимая во внимание только два первых слагаемых в разложении (2.19), выражение (2.16) для намагниченности можно представить в виде

$$M = Ng J\mu_B \frac{J+1}{3J} x = \frac{N\mu_0 g^2 J(J+1) \mu_B^2 H}{3k_B T}. \quad (2.20)$$

Магнитная восприимчивость определяется соотношением  $\chi = M/H$ . Отсюда

$$\chi = \frac{N\mu_0 g^2 J(J+1) \mu_B^2}{3k_B T} = \frac{N\mu_0 \mu_{\text{eff}}^2}{3k_B T} = \frac{C}{T}. \quad (2.21)$$

Выражение (2.21) называют законом Кюри, поскольку впервые экспериментально было получено французским физиком Пьером Кюри в 1895 г. Параметр  $C$  носит название константы Кюри.

### 2.3. Модель Гейзенберга. Приближение среднего поля. Фазовые переходы ферромагнетик — парамагнетик для локализованных моментов. Модель Поттса. Модель Изинга

Перейдем теперь к описанию магнитных свойств ферромагнетика — вещества, обладающего спонтанной намагниченностью при низких температурах. Если рассматривать появление намагниченности в рамках подхода, основанного на расщеплении энергетических уровней и их заселенности, появление спонтанной намагниченности соответствует возникновению сильного внутреннего магнитного поля  $H_m$ , которое расщепляет уровни настолько, что заполненным оказывается только нижний уровень  $m = -J$ . Это внутреннее поле возникает в результате обменного взаимодействия между спинами атомов. Если спины направлены произвольным образом, гамильтониан обменного взаимодействия (гамильтониан Гейзенберга) обычно записывают в виде

$$H_{ex} = \sum_{i < j} 2I_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j. \quad (2.22)$$

Здесь суммирование проводится по всем парам спинов в кристаллической решетке. Параметр  $I_{ij}$  носит название константы прямого обменного взаимодействия. Он зависит, в частности, от расстояния между спинами. Обычно достаточно бывает учесть лишь взаимодействие с атомами ближайшего окружения. Если число ближайших соседей выбранного атома равно  $Z$ , взаимодействие между всеми спинами можно заменить на взаимодействие выбранного атома с усредненным спином ближайших соседей:

$$H_{ex} = -2ZI_m \vec{S} \cdot \langle \vec{S} \rangle_m. \quad (2.23)$$

Переходя к атомным магнитным моментам, получим

$$H_{ex} = -n_w \mu_0 \vec{\mu} \cdot N \langle \vec{\mu} \rangle = -n_w \mu_0 \vec{\mu} \cdot \vec{M} = -\mu_0 \vec{\mu} \cdot \vec{H}_m. \quad (2.24)$$

Таким образом, в результате обменного взаимодействия в образце возникает внутреннее молекулярное поле, пропорциональное намагниченности,  $H_m = n_w M$ , приводящее к появлению спонтанной намагниченности ферромагнетика. Коэффициент пропорциональности  $n_w$  носит название константы молекулярного поля Вейса в честь французского физика Пьера Вейса.

Рассмотрим, как обменное взаимодействие и связанное с ним молекулярное поле Вейса влияют на магнитные свойства ферромагнитного материала выше температуры Кюри. С учетом закона Кюри (2.21) намагниченность взаимодействующих моментов при высоких температурах будет определяться суммой внешнего и молекулярного полей:

$$M = \frac{C}{T} (H + n_w M). \quad (2.25)$$

Отсюда магнитная восприимчивость  $\chi = M/H$  равна

$$\chi = \frac{C}{T - n_w C} = \frac{C}{T - \theta_p}, \quad (2.26)$$

где  $\theta_p$  — парамагнитная температура Кюри. В соответствии с законом Кюри — Вейса (2.26) для ферромагнетика выше  $T_c$  обратная восприимчивость является линейной функцией температуры. В отличие от парамагнетика Ланжевена эта функция пересекает ось абсцисс не в начале координат, а при температуре  $T = \theta_p$  (рис. 2.5).

Из (2.26) видно, что при  $T = \theta_p$  восприимчивость обращается в бесконечность. Намагниченность становится отличной от нуля в нулевом поле, т. е. возникает спонтанная намагниченность.

А это по определению соответствует температуре Кюри. Следовательно, для температуры Кюри ферромагнетика справедливо соотношение

$$T_C = \theta_p = n_w C = \frac{n_w N \mu_0 g^2 J(J+1) \mu_B^2}{3k_B}. \quad (2.27)$$

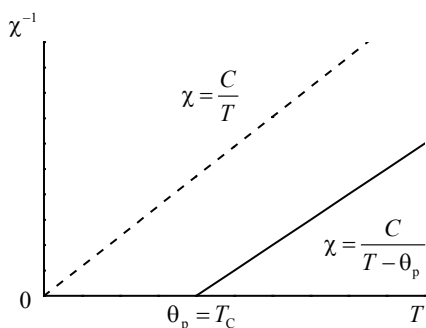


Рис. 2.5. Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости:

парамагнетика Ланжевена (штриховая линия — закон Кюри)  
и ферромагнетика выше  $T_C$  (сплошная линия — закон Кюри — Вейса)

Рассмотрим теперь поведение намагниченности ферромагнетика ниже температуры Кюри. Даже в отсутствие внешнего поля молекулярное поле приводит к значительному расщеплению уровней (см. рис. 2.4), так что при температурах около 0 К оказывается заполненным только нижний уровень. Поэтому

$$M(T=0) = M(0) = Ng\mu_B J. \quad (2.28)$$

С ростом температуры возникает ненулевая заселенность выше-лежащих уровней, и намагниченность, как и в случае парамагнетика, будет определяться соотношением (2.16), где параметр  $x$

функции Бриллюэна  $B_J(x)$  зависит уже не от внешнего, а от молекулярного поля:

$$x = \frac{g\mu_B\mu_0 H_m}{k_B T} = \frac{g\mu_B\mu_0 n_w M(T)}{k_B T}. \quad (2.29)$$

Для температурной зависимости намагниченности имеем

$$M(T) = Ng\mu_B JB_J \left( \frac{g\mu_0\mu_B J n_w M(T)}{k_B T} \right). \quad (2.30)$$

С учетом (2.27) и (2.28) можно записать

$$\frac{M(T)}{M(0)} = B_J \left( \frac{3J}{J+1} \frac{T_C}{T} \frac{M(T)}{M(0)} \right). \quad (2.31)$$

Видно, что зависимость нормированной намагниченности от нормированной температуры ферромагнетика является универсальной кривой, которая зависит лишь от квантового числа полного углового момента  $J$ . Вблизи температуры Кюри  $M(T)/M(0)$  является малым параметром, и, раскладывая функцию  $B_J(x)$  в ряд, можно получить

$$\left( \frac{M(T)}{M(0)} \right)^2 = \frac{10}{3} \frac{(J+1)^2}{(J+1)^2 + J^2} \left( \frac{T_C - T}{T_C} \right). \quad (2.32)$$

Следовательно, в ферромагнитной области температур  $M \sim (T_C - T)^{1/2}$ , что совпадает с зависимостью, полученной на основе теории Ландау в разделе 2.1.

Температурные зависимости намагниченности, полученные решением трансцендентного уравнения (2.31) для разных значений  $J$ , приведены на рис. 2.6. На этом же рисунке представлены экспериментальные данные для двух материалов с сильно различающимися температурами Кюри: железа ( $T_C = 1044$  К) и никеля ( $T_C = 627$  К). Из сравнения теории и эксперимента видно, что наилучшее совпадение с экспериментом дает расчетная кривая

с  $J = 1/2$ . Приближение  $J = \infty$  соответствует классической механике, так как бесконечное число уровней (см. рис. 2.4) предполагает отсутствие квантования. В этом случае намагниченность задается функцией Ланжевена

$$\frac{M(T)}{M(0)} = L(x) = \coth x - \frac{1}{x}; \quad x = \frac{m_0 \mu_0 H}{k_B T}, \quad (2.33)$$

которая может быть получена вычислением статистического среднего классического магнитного момента  $m_0$  в направлении магнитного (или молекулярного) поля.

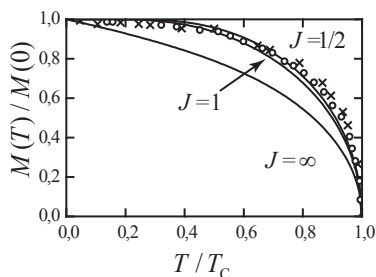


Рис. 2.6. Зависимость намагниченности от температуры в относительных единицах:

× — для железа, ○ — для никеля; сплошные линии рассчитаны на основе выражения (2.31) для трех разных значений  $J$

В приведенных выше рассмотрении мы полагали, что спины на каждом узле решетки ориентированы произвольно в пространстве. Такой подход называют моделью Гейзенберга. Прямой учет взаимодействия всех спинов является сложной задачей, поэтому исследователи пытаются ее упростить. Один из способов упрощения задачи взаимодействия спинов — ограничение степеней свободы для их ориентации. Модель, в которой спины ориентированы произвольным образом в одной плоскости, называется XY-моделью. Она, в частности, позволяет описывать тонкопленочные магнетики. В модели Поттса, применимой для



высокоанизотропных кубических ферромагнетиков, спины могут быть ориентированы вдоль нескольких направлений (вершин) в решетке. В соответствии с главными осями анизотропии кубических кристаллов различают 3-, 4-, 6-, 8- и 12-вершинную модель Поттса. Наконец, в самом простом случае спин может быть направлен либо вверх, либо вниз. Такое упорядочение реализуется в ферромагнетиках с высокой одноосной анизотропией. Впервые его рассмотрел Эрнест Изинг в 1924 г. В настоящее время точные аналитические решения получены для одномерной и двумерной модели Изинга.

Покажем, не повторяя точное решение для одномерной модели Изинга, что в случае одномерной цепочки спинов фазовый переход невозможен [3]. Предположим, что при некоторой конечной температуре все спины цепочки из  $N$  атомов имеют значение  $s_i = +1$ . При перевороте всех спинов цепочки, для которых  $i > k$ , разрывается лишь одна связь обменного взаимодействия соседних спинов, изменение энергии составляет  $2I$  и не зависит от числа спинов в цепочке. Поскольку число способов, которыми можно сделать такое разупорядочение, равно  $N$ , изменение энтропии равно  $\ln N$ . Полное изменение свободной энергии

$$\Delta F = \Delta E - T \Delta S = 2I - T \ln N. \quad (2.34)$$

Для любого значения  $I$  при достаточно больших значениях  $N$  изменение свободной энергии становится отрицательным. Следовательно, упорядоченное состояние одномерной цепочки является термодинамически неустойчивым.

Аналогично можно показать, что для двумерной решетки Изинга должна существовать конечная температура, ниже которой упорядоченное состояние становится термодинамически устойчивым. Рассмотрим произвольный замкнутый контур, который ограничивает на плоской решетке область спинов одной ориентации (темные шары на рис. 2.7). Пусть длина этого контура равна  $L$  (в единицах расстояний между соседними спинами). Контур пересекает всего  $L$  межатомных связей. Изменение обменной энергии на

границе контура равно  $2I \cdot L$ , а изменение энтропии пропорционально логарифму числа способов выбора области с данной длиной границы. Так как в каждом узле решетки имеется три варианта выбора направления движения, то число способов выбора такой области пропорционально  $3^L$ . Следовательно, изменение свободной энергии решетки

$$\Delta F \approx 2IL - T \ln(3^L) = L(2I - T \ln 3). \quad (2.35)$$

Свободная энергия обращается в нуль, т. е. происходит магнитный фазовый переход при температуре  $T_c = 2I / \ln 3$ .

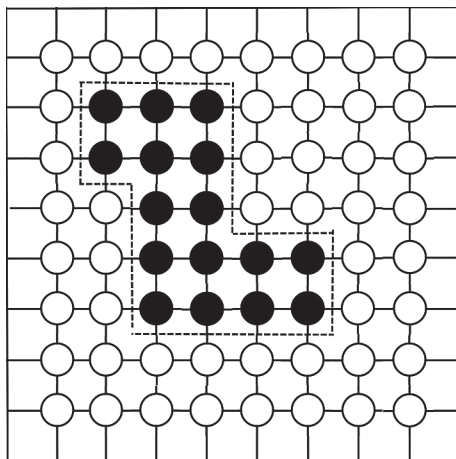


Рис. 2.7. Модель двумерной решетки Изинга:

светлые шары — ориентация спинов «вверх», темные — «вниз»;  
штриховой контур ограничивает область решетки со спинами «вниз»

Рассмотренный подход дает очень приближенное значение температуры Кюри двумерной решетки Изинга. Точное решение было получено Л. Онсагером в 1944 г. [7]:  $kT_c = 2I / \operatorname{arsh}(1)$ . Вблизи  $T_c$  температурный ход намагниченности определяется критической экспонентой  $\beta = 1/8$ , т. е.  $M \sim (T_c - T)^{1/8}$ .

## 2.4. Теория Нееля молекулярного поля многоподрешеточных магнетиков. Фазовый переход антиферромагнетик — парамагнетик

Антиферромагнетики, как и ферромагнетики, обладают спонтанным упорядочением магнитных моментов. Но в них магнитные моменты ориентированы в разных направлениях, так что результирующий макроскопический магнитный момент равен нулю. В простейшем случае магнитная структура антиферромагнетика представляет собой суперпозицию двух ферромагнитных подрешеток с одинаковыми по величине магнитными моментами, ориентированными антипараллельно друг другу.

Первое теоретическое описание антиферромагнетизма было выполнено Л. Д. Ландау в 1933 г. Он показал, что, несмотря на отсутствие спонтанного магнитного момента при низкой температуре, с ростом температуры в антиферромагнетиках происходит разрушение спонтанного упорядочения в подрешетках, которое сопровождается появлением максимумов магнитной восприимчивости, теплоемкости и других аномалий, соответствующих фазовым переходам 2-го рода. Немного позднее Л. Неель разработал теорию антиферромагнетизма в приближении молекулярного поля [8]. В его честь точка перехода из антиферромагнитного в парамагнитное состояние носит название температуры Нееля ( $T_N$ ).

Рассмотрим подход Нееля к описанию антиферромагнетиков. Пусть в образце есть две подрешетки  $A$  и  $B$  эквивалентных магнитных ионов. Поля, действующие на каждую из подрешеток, равны

$$\begin{aligned}\vec{H}_A &= \vec{H} + n_{AA}\vec{M}_A + n_{AB}\vec{M}_B, \\ \vec{H}_B &= \vec{H} + n_{AB}\vec{M}_A + n_{BB}\vec{M}_B.\end{aligned}\tag{2.36}$$

Здесь  $n_{ij}$  — параметры молекулярного поля,  $M_i$  — намагниченности подрешеток:

$$|M_A| = |M_B| = \frac{1}{2} NgJ\mu_B.\tag{2.37}$$

Коэффициенты  $n_{AA} = n_{BB} = n_1$  положительны и для антиферромагнетика равны между собой, а коэффициент  $n_{AB} = n_2$  всегда отрицательный.

В магнитоупорядоченной фазе температурная зависимость намагниченности каждой подрешетки определяется функцией Бриллюэна (2.17):

$$\begin{aligned} M_A &= M(0)B_J(x_A), \quad x_A = \frac{gJ\mu_B\mu_0|H_A|}{2k_B T}, \\ M_B &= M(0)B_J(x_B), \quad x_B = \frac{gJ\mu_B\mu_0|H_B|}{2k_B T}. \end{aligned} \quad (2.38)$$

При высоких температурах (в парамагнитной фазе) намагниченность каждой подрешетки равна восприимчивости, определяемой из закона Кюри, умноженной на результирующее (внешнее плюс молекулярное) поле:

$$\begin{aligned} M_A &= \frac{C}{2T}(H + n_1 M_A + n_2 M_B), \\ M_B &= \frac{C}{2T}(H + n_2 M_A + n_1 M_B), \end{aligned} \quad (2.39)$$

где, как и в случае магнетика с одной подрешеткой, константа Кюри равна

$$C = \frac{1}{3k_B} N\mu_0 g^2 J(J+1)\mu_B^2. \quad (2.40)$$

Два самосогласованных уравнения (2.39) для  $M_A$  и  $M_B$  ведут к возникновению спонтанной намагниченности подрешеток при температуре Нееля  $T_N$ , когда детерминант коэффициентов при намагниченности равен нулю:

$$\begin{vmatrix} \frac{Cn_1}{2T_N} - 1 & \frac{Cn_2}{2T_N} \\ \frac{Cn_2}{2T_N} & \frac{Cn_1}{2T_N} - 1 \end{vmatrix} = 0. \quad (2.41)$$

Отсюда  $T_N = \frac{1}{2}C(n_1 \pm n_2)$ . Поскольку коэффициент  $n_2$  всегда отрицательный, а температура Нееля не может принимать отрицательные значения, физический смысл имеет лишь решение

$$T_N = \frac{1}{2}C(n_1 - n_2). \quad (2.42)$$

Для температур выше  $T_N$

$$M = M_A + M_B = \frac{C}{T} \left( H + \frac{1}{2}M(n_1 + n_2) \right). \quad (2.43)$$

Поскольку  $\chi = M/H$ , получаем

$$\chi = \frac{C}{T - \frac{1}{2}C(n_1 + n_2)} = \frac{C}{T - \theta_p}, \quad (2.44)$$

где парамагнитная температура Кюри задается соотношением

$$\theta_p = \frac{1}{2}C(n_1 + n_2). \quad (2.45)$$

Из уравнения (2.44) следует, что восприимчивость антиферромагнетика, как и для ферромагнетика, подчиняется закону Кюри — Вейсса. Но антиферромагнитная температура  $\theta_p$  не равна температуре магнитного упорядочения. Из сравнения (2.42) и (2.45) с учетом  $n_2 < 0$  следует, что всегда  $\theta_p < T_N$ . Более того, если константа междоузельного обменного взаимодействия больше константы внутримолекулярного обмена (это выполняется для большинства антиферромагнетиков), парамагнитная температура Нееля будет отрицательной. Так, например, для антиферромагнетика  $\text{MnO}$  температура Нееля  $T_N = 120$  К, в то время как  $\theta_p = 610$  К. В отдельных случаях возможны исключения из этого правила. Антиферромагнетик  $\text{FeRh}$  при температуре Нееля  $T_N = 328$  К переходит в ферромагнитное состояние, которое разупорядочивается лишь при 665 К. Соответственно для этого соединения  $\theta_p = 680$  К.

Восприимчивость антиферромагнетика при температуре Нееля равна

$$\chi(T_N) = \frac{C}{T_N - \theta_p} = \frac{C}{\frac{1}{2}C(n_1 - n_2) - \frac{1}{2}C(n_1 + n_2)} = -\frac{1}{n_2}. \quad (2.46)$$

В магнитоупорядоченной области для монокристалла восприимчивости вдоль оси антиферромагнетизма (в направлении выстраивания магнитных подрешеток) и в перпендикулярном направлении будут различаться. Выражение для параллельной восприимчивости может быть получено из (2.39) с учетом (2.38).  $\chi_{\parallel}(T)$  представляет собой монотонно возрастающую функцию, выражение для которой можно найти, например, в [5]. При  $T = 0$  имеем  $\chi_{\parallel}(0) = 0$ , а в точке Нееля  $\chi_{\parallel}(T_N) = -1/n_2$  (рис. 2.8). В случае  $\chi_{\perp}(T)$  внешнее поле отклоняет моменты на угол  $\varphi$  (см. вставку на рис. 2.8) и индуцирует магнитный момент:

$$M_{\perp} = (M_A + M_B) \sin \varphi = 2M_A \sin \varphi. \quad (2.47)$$

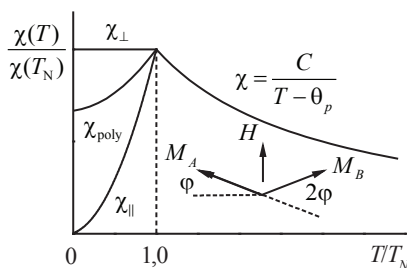


Рис. 2.8. Температурные зависимости магнитной восприимчивости антиферромагнитного моно- и поликристалла.

Вставка — взаимная ориентация поля и намагниченности для перпендикулярной восприимчивости

Равновесное положение векторов намагничивания скошенной структуры определяется из условия, что вращающий момент на подрешетку, вызванный внешним полем, компенсируется

обратным вращающим моментом молекулярного поля другой подрешетки:

$$M_A H \cos \varphi + n_2 M_A M_B \sin 2\varphi = 0. \quad (2.48)$$

Отсюда получаем, что

$$\chi_{\perp} = -\frac{1}{n_2}, \quad (2.49)$$

т. е. перпендикулярная восприимчивость антиферромагнетика не зависит от температуры.

Поскольку и парамагнетики, и антиферромагнетики дают слабый отклик на приложенное магнитное поле, зачастую бывает очень сложно установить наличие антиферромагнитного упорядочения магнитными методами. Одним из наиболее достоверных методов исследования антиферромагнитных структур является магнитная нейтронография — дифракционный метод, основанный на рассеянии тепловых нейтронов. Поскольку нейтрон имеет магнитный момент, он может рассеиваться как на кристаллической, так и на магнитной решетке. Если в антиферромагнитной структуре магнитная ячейка совпадает с кристаллографической, то наборы структурных и магнитных рефлексов на дифрактограмме совпадают и антиферромагнитное упорядочение приводит лишь к изменению интенсивностей рефлексов. Зачастую магнитная ячейка антиферромагнетика не совпадает с кристаллографической (параметры ячейки увеличены в 2 раза и более). В этом случае переход антиферромагнетика в магнитоупорядоченное состояние сопровождается появлением новых линий на нейтронограммах. Интенсивность этих линий пропорциональна магнитному моменту подрешеток. Если антиферромагнитная структура формируется в результате конкуренции обменных взаимодействий, а магнитная анизотропия мала, то возможна ситуация, когда магнитная структура оказывается несоизмеримой с кристаллографической. Это проявляется в возникновении пар сателлитных линий вблизи основных структурных пиков на нейтронограммах.

## 2.5. Фазовый переход ферримагнетик — парамагнетик

В отличие от антиферромагнетиков в ферримагнетиках магнитные моменты двух подрешеток  $A$  и  $B$  не равны между собой. Поэтому ферримагнетики обладают спонтанным магнитным моментом. При нуле температур его величина равна

$$M_s = |N_A g_A J_A - N_B g_B J_B| \mu_B. \quad (2.50)$$

Теория молекулярного поля по отношению к ферримагнетикам позволяет получить те же результаты, какие были получены для антиферромагнетиков. Аналогично (2.30) для температур выше температуры магнитного упорядочения имеем

$$\begin{aligned} M_A &= \frac{C_A}{T} (H + n_{AA} M_A + n_{AB} M_B), \\ M_B &= \frac{C_B}{T} (H + n_{AB} M_A + n_{BB} M_B), \end{aligned} \quad (2.51)$$

где  $C_A$  и  $C_B$  — константы Кюри для каждой подрешетки. Из равенства нулю детерминанта

$$\begin{vmatrix} \frac{C_A n_{AA}}{T_C} - 1 & \frac{C_A n_{AB}}{T_C} \\ \frac{C_B n_{AB}}{T_C} & \frac{C_B n_{BB}}{T_C} - 1 \end{vmatrix} = 0 \quad (2.52)$$

получаем выражение для температуры Кюри

$$T_C = \frac{1}{2} (C_A n_{AA} + C_B n_{BB}) + \frac{1}{2} \sqrt{(C_A n_{AA} - C_B n_{BB})^2 + 4 C_A C_B n_{AB}^2}. \quad (2.53)$$

Магнитная восприимчивость ферримагнетика при высоких температурах следует модифицированному закону Кюри — Вейсса:

$$\chi^{-1}(T) = \frac{T}{C_A + C_B} - \chi_0^{-1}, \quad (2.54)$$



где

$$\chi_0^{-1} = \frac{C_A^2 n_{AA} + C_B^2 n_{BB} + 2C_A C_B n_{AB}}{(C_A + C_B)^2}. \quad (2.55)$$

Температурная зависимость обратной восприимчивости ферримагнетика показана на рис. 2.9. Линейный закон (2.54) выполняется лишь для высоких температур. При приближении к  $T_C$  происходит отклонение от линейной зависимости.

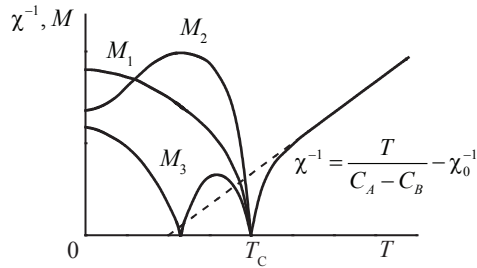


Рис. 2.9. Температурные зависимости намагниченности и обратной магнитной восприимчивости ферримагнетика

Как правило, при использовании теории молекулярного поля для двухподрешеточных ферримагнетиков пренебрегают наиболее слабыми взаимодействиями. Так, например, для  $4f-3d$  интерметаллидов с железом взаимодействие  $R-R$  намного слабее взаимодействия  $Fe-Fe$ . В этом случае можно считать, что парамагнитная по своей природе редкоземельная подрешетка  $R$  упорядочена в молекулярном поле, действующем со стороны подрешетки  $Fe$ . Температурная зависимость магнитного момента подрешетки  $R$  определяется только обменным взаимодействием со стороны подрешетки  $Fe$ :

$$M_R(T) = M_R(0) B_J \left( \frac{gJ\mu_B H_{Fe}}{kT} \right), \quad (2.56)$$

где  $H_{Fe}$  — молекулярное поле, действующее на полный момент  $J$  иона  $R$  со стороны подрешетки  $Fe$ . Величина  $H_{Fe}$  зависит от

температуры так же, как зависит от температуры момент подрешетки Fe, поскольку именно этим моментом и создается молекулярное поле:

$$H_{\text{Fe}}(T) = H_{\text{Fe}}(0) \frac{M_{\text{Fe}}(T)}{M_{\text{Fe}}(0)}. \quad (2.57)$$

Таким образом, для экспериментального определения молекулярного поля междоузельного обменного взаимодействия нужно знать лишь температурную зависимость спонтанного магнитного момента и момента подрешетки Fe (ее обычно берут из данных для аналогичного соединения с немагнитными  $R$  ионами). От температурного хода намагниченности подрешетки Fe результат зависит слабо, поскольку момент Fe изменяется заметно только вблизи  $T_C$ .

Типичные температурные зависимости намагниченности ферромагнетиков приведены на рис. 2.9. Из-за различия температурного изменения намагниченности подрешеток с ростом температуры результирующая намагниченность может как убывать ( $M_1$ ), так и возрастать ( $M_2$ ), а также проходить через точку компенсации ( $M_3$ ).

## 2.6. Слабый ферромагнетизм

В антиферромагнитных кристаллах иногда наблюдают появление спонтанного магнитного момента, величина которого мала по сравнению с намагниченностью подрешеток. Такой эффект, который получил название слабого ферромагнетизма, наблюдается в природных кристаллах гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , в кристаллах  $\text{NiF}_2$ ,  $\text{MnCO}_3$  и других антиферромагнетиках. Теория слабого ферромагнетизма была построена И. Е. Дзялошинским в 1957 г. [9].

Вещества со слабым ферромагнетизмом всегда анизотропны. Спонтанный магнитный момент ориентирован либо вдоль одного выделенного направления, либо в плоскости, перпендикулярной главной оси кристалла. В магнитном поле насыщение на кривых

намагничивания не возникает; намагниченность продолжает расти вплоть до полей, сравнимых с полем междоузельного обменного взаимодействия.

Для описания свойств слабого ферромагнетика в дополнение к магнитному моменту  $\vec{M} = \vec{M}_A + \vec{M}_B$  рассматривают вектор антиферромагнетизма  $\vec{L} = \vec{M}_A - \vec{M}_B$ . Разложение термодинамического потенциала по компонентам векторов намагниченности и антиферромагнетизма должно быть инвариантным относительно всех преобразований симметрии пространственной группы кристалла. Это возможно только в случае, когда магнитная элементарная ячейка совпадает с кристаллографической. Все пространственные и точечные группы магнитной симметрии, допускающие существование слабого ферромагнетизма, приведены в [10]. В отличие от обычных антиферромагнетиков в слабых ферромагнетиках намагниченности подрешеток не направлены строго антипараллельно, а отклоняются на небольшой угол и  $\vec{M} \perp \vec{L}$ .

Пусть спонтанный магнитный момент ориентирован вдоль оси  $z$ . При приложении поля вдоль оси  $z$  намагниченность слабого ферромагнетика описывается соотношением

$$M_z = M_D + \mu_0 \chi_z H = \mu_0 \chi_z (H + H_D), \quad (2.58)$$

где  $H_D$  — эффективное поле Дзялошинского, приводящее к спонтанному скашиванию магнитных подрешеток. Температурная зависимость спонтанной намагниченности  $M_D$  аналогична соответствующей зависимости для одной из антиферромагнитных подрешеток, т. е. имеет ферромагнитный характер и описывается соотношением (2.38). В то же время температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi_z$  типична для антиферромагнетика с острым максимумом в точке Нееля.

Если при изменении температуры в кристалле изменяются константы анизотропии и магнитные моменты переориентируются от одного направления к другому, антиферромагнетик может переходить из состояния слабого ферромагнетизма в чисто антиферромагнитное состояние. Такой переход называют переходом Морина.

## **2.7. Фазовый переход ферромагнетик — парамагнетик для коллективизированных моментов. Парамагнетизм Паули. Критерий Стонера**

В металлах, сплавах, интерметаллических соединениях наряду с локализованными электронами имеются электроны, которые отрываются от ионов и коллективизируются. Эти электроны легко двигаются в кристаллической решетке, обуславливая высокую проводимость. Можно представить металл как решетку из ионов, омываемую газом коллективизированных электронов. Электростатические силы отталкивания между электронами в первом приближении компенсируются силами притяжения между электронами и ионами. Поэтому в простейшей модели свободных электронов (модели Друде — Лоренца) не учитывается взаимодействие электронов друг с другом.

Каждый электрон обладает спином  $s_e = 1/2$ . С учетом  $g$ -фактора электрона  $g_e = 2$  каждый электрон несет магнитный момент  $\mu_e = g_e s_e = 1 \mu_B$ . Поэтому можно было бы ожидать, что в случае свободных электронов классический газ магнитных стрелок (магнитных диполей) должен обладать такой же парамагнитной восприимчивостью, как и система невзаимодействующих локализованных моментов, т. е. должен выполняться закон Кюри (2.21). Однако магнитная восприимчивость многих металлов и сплавов почти не зависит от температуры и ее величина значительно меньше рассчитанной из закона Кюри. Эти особенности магнитных свойств металлов были объяснены в 1928 г. швейцарским ученым В. Паули, который показал, что электронный газ нельзя рассматривать в классическом приближении, а необходимо учитывать, что электроны являются квантовыми объектами и подчиняются квантовой статистике Ферми, отличающейся от классической статистики Больцмана.

Квантовый характер электрона приводит к тому, что для электронного газа должен выполняться принцип Паули: в каждом энергетическом квантовом состоянии может находиться

не более двух частиц с полуцелыми спинами. Поэтому, в отличие от статистики Больцмана, все частицы не могут находиться в самом низком энергетическом состоянии. Между соседними уровнями энергетическое расстояние должно удовлетворять принципу неопределенности, согласно которому состояние квантовых частиц, близких по энергии, можно различить, если произведение изменения координат на изменение импульсов равно постоянной Планка  $h$ :

$$\Delta x \Delta p_x \approx h, \quad \Delta y \Delta p_y \approx h, \quad \Delta z \Delta p_z \approx h. \quad (2.59)$$

Пусть в куске металла, представляющем собой куб с ребром  $L$  и объемом  $V$ , находятся  $n$  невзаимодействующих электронов. Мы не интересуемся положением электрона в пределах этого куба, т. е. неопределенность каждой из координат равна  $L$ . Тогда элементарный квантовый объем в  $\vec{p}$ -пространстве импульсов составит

$$\Delta p_x \cdot \Delta p_y \cdot \Delta p_z \approx \frac{h^3}{L^3} = \frac{h^3}{V}. \quad (2.60)$$

При  $T = 0$  все  $n$  электронов заполняют в  $\vec{p}$ -пространстве сферу (рис. 2.10), радиус которой  $p_F$  определяется из условия, что каждый элементарный объем  $h^3/V$  в сфере объемом  $(4/3)\pi p_F^3$  содержит по два электрона:

$$\frac{n}{2} \frac{h^3}{V} = \frac{4}{3} \pi p_F^3. \quad (2.61)$$

Максимально возможные значения импульса

$$p_F = \left( \frac{3n}{8\pi V} \right)^{1/3} h \quad (2.62)$$

получили название импульса Ферми, а соответствующее ему значение энергии

$$E_F = \frac{p_F^2}{2m} = \left( \frac{3n}{8\pi V} \right)^{2/3} \frac{h^2}{2m} \quad (2.63)$$

называется энергией Ферми.

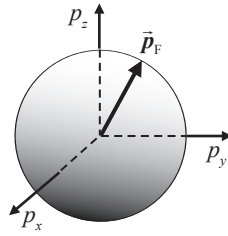


Рис. 2.10. Сфера Ферми в пространстве импульсов

Число электронных состояний  $dn$ , имеющих энергию от  $E$  до  $E + dE$ , равно удвоенному числу элементарных квантовых ячеек в  $\vec{p}$ -пространстве в сферическом слое радиусом  $p = (2mE)^{1/2}$  и толщиной  $dp = d(2mE)^{1/2}$ . Следовательно, плотность электронных состояний для кристалла единичного объема равна

$$N(E) = dn / dE = 2 \frac{4\pi p^2 \cdot dp / dE}{h^3} = 4\pi \left( \frac{2m_e}{h^2} \right)^{3/2} E^{1/2}. \quad (2.64)$$

Зависимость плотности состояний свободных электронов от энергии приведена на рис. 2.11. Сплошная вертикальная линия — положение уровня Ферми. При повышении температуры уровень Ферми размывается (штриховая линия), так как из-за термических возбуждений заполняются электронные состояния, лежащие выше уровня Ферми.

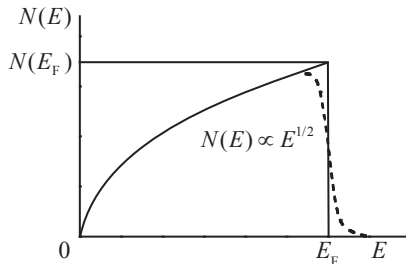


Рис. 2.11. Зависимость плотности состояний свободного электронного газа от энергии.

Положение уровня Ферми соответствует вертикальной линии; штриховой линией показано размытие уровня Ферми при повышении температуры

Величину энергии Ферми можно оценить с использованием (2.63). Плотность электронов в металле составляет  $10^{28}\text{--}10^{29}\text{м}^{-3}$ . Учитывая, что масса электрона равна  $m_e = 9,1 \times 10^{-31}$  кг и постоянная Планка  $h = 6,62 \times 10^{-34}$  Дж · с, находим  $E_F = 10^{-18}\text{--}10^{-19}$  Дж. Эта энергия соответствует температуре Ферми  $T_F = E_F/k_B = 10^4\text{--}10^5$  К ( $k_B = 1,38 \times 10^{-23}$  Дж/К). Таким образом, квантовый характер поведения электронного газа сохраняется до высоких температур. При учете взаимодействия электронов с кристаллической решеткой картина принципиально не изменяется, но кривая плотности состояний становится более сложной.

В магнитном поле энергии электронов с противоположно ориентированными спинами различаются (рис. 2.12). Энергетическая зона разбивается на две подзоны, в одной из которых направление спинов совпадает с направлением приложенного поля (подзона (+)), а в другой спиновые моменты ориентированы противоположно полю (подзона (−)).

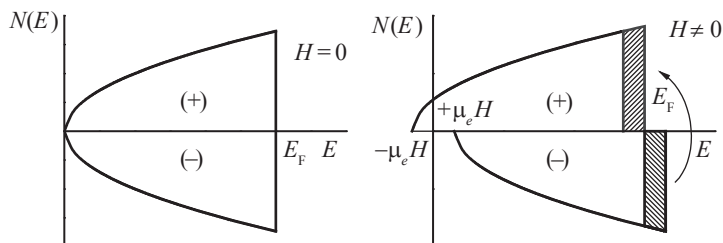


Рис. 2.12. Расщепление электронных подзон в магнитном поле: заштрихованная часть — состояния, для которых происходит переход электронов из подзоны (−) в подзону (+)

Эти подзоны сдвинуты друг относительно друга на величину  $2\mu_e H$ , где  $\mu_e = 1\mu_B$ . Поскольку спин свободного электрона легко может изменять свое направление, часть электронов из энергетически невыгодной подзоны (−) перейдет в выгодную подзону (+), как это показано на рис. 2.12, до тех пор, пока не совпадут энергии

Ферми для каждой из подзон. При этом возникает магнитный момент

$$M = \mu_e (N_+ - N_-) \approx N(E_F) \mu_e^2 H. \quad (2.65)$$

Таким образом, магнитная восприимчивость электронного газа

$$\chi_p = N(E_F) \mu_e^2 \quad (2.66)$$

не зависит от температуры. Этот вывод отражает слабое влияние термических возбуждений на электроны вблизи уровня Ферми, которые обладают температурой Ферми порядка  $10^4$ – $10^5$  К.

В системе невзаимодействующих электронов фазовые переходы отсутствуют. Учет взаимодействия электронов приводит к возникновению фазового перехода. Положительное обменное взаимодействие между электронами с обменным интегралом  $I$  стремится выстроить все спины параллельно, что влияет на магнитную восприимчивость парамагнетика Паули:

$$\chi_{\text{exp}} = \frac{\chi_p}{1 - \lambda \chi_p}, \quad (2.67)$$

где  $\lambda = I/\mu_B^2$  — параметр обменного взаимодействия. Из формулы (2.67) видно, что восприимчивость обменно-усиленного парамагнетика возрастает по мере возрастания  $\lambda \chi_p$ . При выполнении условия  $\lambda \chi_p = 1$  восприимчивость стремится к бесконечности, т. е. обменное взаимодействие приводит к самопроизвольному ферромагнитному упорядочению. С учетом (2.66) условие возникновения ферромагнетизма в системе коллективизированных электронов с магнитными моментами  $\mu_e = 1 \mu_B$ , которое носит название критерия Стонера, имеет вид

$$I N(E_F) \geq 1. \quad (2.68)$$



Различают слабые и сильные зонные ферромагнетики. Слабыми называют зонные ферромагнетики, в которых спонтанное расщепление подзон меньше, чем энергетическая ширина зоны. Они характеризуются небольшим спонтанным моментом и сильной высокополевой восприимчивостью, связанной с тем, что с ростом поля продолжается перераспределение электронов между подзонами. В сильных ферромагнетиках все электроны находятся в одной подзоне и магнитная восприимчивость близка к нулю.

В модели Стонера разрушение ферромагнетизма с ростом температуры должно происходить при температуре порядка температуры Ферми  $10^4$ – $10^5$  К. Однако экспериментальные значения температуры Кюри значительно ниже (самая высокая — у кобальта, 1403 К). Этот экспериментальный факт удастся объяснить в модели, предложенной Т. Мория, которая учитывает неоднородности намагниченности, изменяющиеся в пространстве и во времени (спиновые флуктуации), амплитуда которых растёт при повышении температуры.

## 2.8. Зонный метамагнетизм. Пиромагнетизм

Если зависимость плотности состояний от энергии  $N(E)$  вблизи уровня Ферми имеет вид спадающей кривой с отрицательной кривизной ( $dN/dE < 0$ ), то при увеличении внешнего магнитного поля и расщеплении подзон плотность состояний на уровне Ферми будет возрастать [11]. В этом случае для обменно-усиленного парамагнетика становится возможной ситуация, когда критерий Стонера (2.68) не выполняется в нулевом поле, но в некотором критическом поле  $H_{кр}$  система коллективизированных электронов начинает удовлетворять критерию Стонера и произойдет скачкообразный (метаманитный) переход в ферромагнитное состояние. Такое явление носит название зонного метамагнетизма. Оно может быть обусловлено коллективизированными  $3d$ -электронами ( $YCo_2$ ,  $CoS_{2-x}Se_x$ ) или  $5f$ -электронами ( $UCoAl$ ).

Вид кривой плотности состояний  $d$ -электронов кобальта в  $\text{YCo}_2$ , полученный в расчете Аоки [12], и метамгнитная кривая намагничивания  $\text{YCo}_2$  [13] приведены на рис. 2.13.

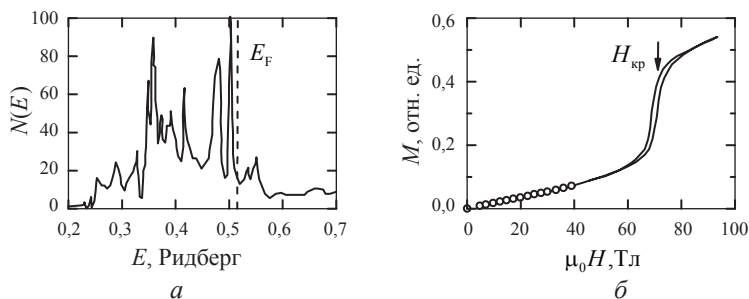


Рис. 2.13. Плотность  $d$ -электронных состояний (а) и кривая намагничивания (б) зонного метамгнетика  $\text{YCo}_2$

Феноменологическая теория зонного метамгнетизма, развитая в работах Шимидзу [14] и Ямады [15], основана на теории Ландау фазовых переходов. При нулевой температуре кривая намагничивания определяется магнитным уравнением состояния, аналогичным соотношению (2.4):

$$H = a_0 M + b_0 M^3 + c_0 M^5 + \dots, \quad (2.69)$$

где коэффициенты  $a_0 = \chi^{-1}(0)$ ,  $b_0, c_0$  зависят от плотности электронных состояний и ее производных на уровне Ферми. При соотношении между коэффициентами

$$a_0 > 0, \quad b_0 < 0, \quad c_0 > 0, \quad \frac{3}{16} < \frac{a_0 c_0}{b_0^2} < \frac{9}{20} \quad (2.70)$$

зависимость  $M(H)$ , задаваемая формулой (2.69), приобретает  $S$ -образную форму, т. е. возникают участки неустойчивости. Метамгнитный переход из состояния с низкой намагниченностью в состояние с высокой намагниченностью происходит в критическом поле  $H_{кр}$ , в котором парамагнитное и ферромагнитное состояния имеют одинаковую энергию. Строго говоря, разложение (2.69) справедливо только для случая малой намагниченности. Однако

в ряде случаев оно позволяет достаточно хорошо описать и метамангнитный переход, и изменение намагниченности в индуцированной магнитным полем ферромагнитной фазе. Экспериментальные кривые намагничивания зонного метамангнетика  $\text{UCoAl}$ , измеренные при температуре 2 К при разных значениях приложенного гидростатического давления, а также наиболее близкие к эксперименту метамангнитные кривые, рассчитанные на основе соотношения (2.69) [16], приведены на рис. 2.14, а.

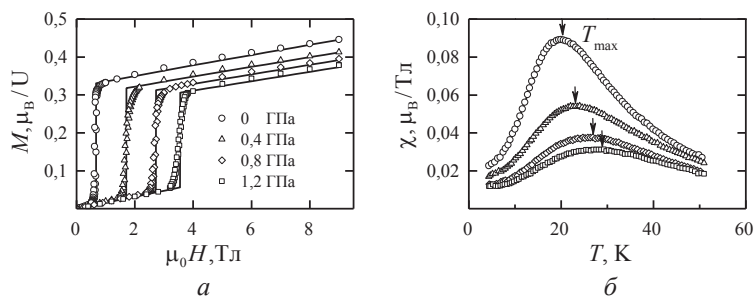


Рис. 2.14. Кривые намагничивания при 2 К (а) и температурные зависимости магнитной восприимчивости (б) зонного метамангнетика  $\text{UCoAl}$  при разных значениях внешнего давления:

символы — эксперимент, сплошные линии — расчет

Поведение зонного метамангнетика при повышенных температурах можно предсказать с использованием модели спиновых флуктуаций. Под действием тепловых возбуждений могут изменяться все три компоненты магнитного момента, что соответствует изотропным спиновым флуктуациям, характерным, в частности, для подсистемы кобальта в интерметаллиде  $\text{YCo}_2$  с кубической решеткой. В высокоанизотропном метамангнетике  $\text{UCoAl}$  тепловым флуктуациям подвержена лишь компонента намагниченности вдоль гексагональной  $c$ -оси кристалла. Выражение (2.69) при повышенных температурах по-прежнему справедливо, однако коэффициенты при степенях намагниченности являются функциями температуры и среднеквадратичной амплитуды флуктуаций намагниченности  $Q(T)$  [16]:

$$\begin{aligned}
a(T) &= \chi^{-1}(T) = a_0 + b_0(3 + 2\alpha)Q(T) + c_0(15 + 12\alpha + 8\alpha^2)Q(T)^2, \\
b(T) &= b_0 + 2c_0(5 + 2\alpha)Q(T), \\
c(T) &= c_0.
\end{aligned} \tag{2.71}$$

Здесь  $\alpha$  — коэффициент анизотропии ( $\alpha = 1$  для изотропных флуктуаций намагниченности,  $\alpha = 0$  для системы с бесконечной анизотропией). При низких температурах величина  $Q(T)$  пропорциональна  $T^2$ . Критическое поле метаманитного перехода задается соотношением

$$\mu_0 H_{\text{кр}} = \frac{3}{4} \sqrt{\frac{|b_0|}{3c_0}} \left\{ a_0 - \frac{3}{16} \frac{b_0^2}{c_0} + \frac{1}{4} (3 - 2\alpha) |b_0| Q(T) \right\}. \tag{2.72}$$

С ростом температуры оно возрастает пропорционально  $T^2$ .

Из (2.71) видно, что, в отличие от температурно независимого парамагнетизма Паули, восприимчивость зонного метаманетика зависит от температуры. При выполнении условий существования метаманитного перехода (2.70) магнитная восприимчивость  $\chi(T)$  с ростом температуры возрастает, достигает максимума при температуре  $T_{\text{max}}$ , а затем убывает (рис. 2.14, б). Такое поведение восприимчивости типично для зонных метаманетиков. Если в результате приложения внешнего давления или легирования критическое поле  $H_{\text{кр}}$  изменяется, это приводит к изменению и восприимчивости в точке максимума:

$$\mu_0 H_{\text{кр}} = \frac{5\sqrt{30}}{16} \sqrt{Q(T_{\text{max}})} \left[ \chi(T_{\text{max}})^{-1} - \frac{1}{5} a_0 \right]. \tag{2.73}$$

Следствием модели спиновых флуктуаций является тот факт, что ряд параметров при  $T = T_{\text{max}}$  зависит только от коэффициентов  $a_0, b_0, c_0$  и коэффициента анизотропии  $\alpha$ :

$$Q(T_{\max}) = \frac{|b_0|}{2c_0} \frac{3+2\alpha}{15+12\alpha+8\alpha^2},$$

$$\chi(T_{\max})^{-1} = a(T_{\max}) = a_0 - \frac{b_0^2}{4c_0} \frac{(3+2\alpha)^2}{15+12\alpha+8\alpha^2}, \quad (2.74)$$

$$b(T_{\max}) = |b_0| \frac{4\alpha(1-\alpha)}{15+12\alpha+8\alpha^2}.$$

Температуры фазового перехода метамагнетик — парамагнетик  $T_0$  и перехода ферромагнетик — метамагнетик  $T_1$  также определяются коэффициентами Ландау основного состояния [17]:

$$T_0^2 = T_{\max}^2 \left( 1 - \sqrt{\frac{10}{3}} \sqrt{\frac{a_0 c_0}{b_0^2} - \frac{3}{20}} \right),$$

$$T_1^2 = T_{\max}^2 \left( 1 - \sqrt{\frac{80}{3}} \sqrt{\frac{a_0 c_0}{b_0^2} - \frac{3}{20}} \right). \quad (2.75)$$

Поэтому, определив значения коэффициентов разложения Ландау из описания кривых намагничивания при низких температурах, можно прогнозировать температурную зависимость магнитной восприимчивости и другие параметры метамагнитных кривых при повышенных температурах. Для UCoAl экспериментальные данные находятся в очень хорошем согласии с рассчитанными в модели спиновых флуктуаций.

Зонный метамагнетизм проявляется и в ферримагнетиках  $\text{RCo}_2$  с тяжелыми редкоземельными элементами  $\text{R} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ . В этих интерметаллидах магнитная подсистема коллективизированных электронов кобальта находится в обменном поле, действующем со стороны подсистемы локализованных  $4f$ -электронов  $\text{R}$  атомов. При низких температурах обменное поле превышает критическое поле метамагнитного перехода для  $\text{Co}$  подсистемы, критерий Стонера (2.68) выполнен и  $d$ -электроны кобальта находятся в ферромагнитном состоянии. При повышении температуры

величина обменного поля уменьшается, и при температуре  $T_C$ , когда обменное поле становится меньше критического, система коллективизированных электронов скачком (посредством фазового перехода 1-го рода) переходит в парамагнитное состояние. Температурная зависимость намагниченности  $\text{ErCo}_2$  с фазовым переходом 1-го рода при  $T_C = 32 \text{ К}$  показана на рис. 2.15, *а* [18].

Если при температурах, ненамного превышающих  $T_C$ , приложить внешнее магнитное поле, то результирующее магнитное поле, равное сумме внешнего и обменного поля, вновь увеличивается, что приводит к метамagnetному переходу и восстановлению ферромагнитного упорядочения (рис. 2.15, *б*). Как и в случае зонных метамagnetиков с парамагнитным состоянием при нуле температур, критическое поле метамagnetного перехода возрастает пропорционально  $(T - T_C)^2$ .

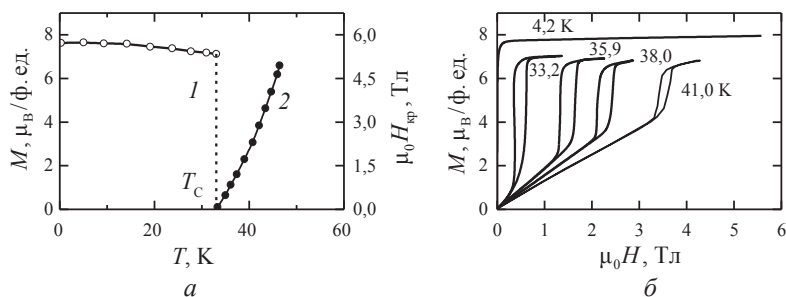


Рис. 2.15. Температурные зависимости спонтанной намагниченности (1) и критического поля (2) метамagnetного перехода (*а*) и кривые намагничивания при разных температурах (*б*) вдоль оси [111] монокристалла  $\text{ErCo}_2$

В ферримагнетиках  $\text{RCo}_2$  можно реализовать переход, связанный с разупорядочением ферромагнитной подсистемы кобальта в магнитном поле. Действительно, для магнитоупорядоченного состояния магнитный момент R атомов, как правило, превышает момент ферромагнитной подсистемы Co. Вследствие этого внешнее магнитное поле оказывается направленным противоположно обменному полю, и результирующее поле, действующее

на подсистему Co, уменьшается с ростом внешнего поля. Критерий Стонера, который выполнялся в нулевом внешнем поле, может перестать выполняться, и произойдет обратный метамагнитный переход, сопровождающийся увеличением результирующей намагниченности образца. Такой переход удалось наблюдать в системе  $\text{Er}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Fe}_2$  [19].

Во всех рассмотренных выше случаях фазовых переходов типа порядок — беспорядок упорядоченной является низкотемпературная фаза, а повышение температуры приводит к разупорядочению. В модели зонного магнетизма не запрещена и обратная ситуация. Магнитная нестабильность может приводить к переходу парамагнитной при низких температурах системы коллективизированных электронов в ферромагнитное состояние с ростом температуры. Это возможно, если термические возбуждения (спиновые флуктуации) ведут к возрастанию плотности электронных состояний на уровне Ферми и выполнению критерия Стонера. Такое явление, детально изученное в теоретических работах [20], называют термически индуцированным ферромагнетизмом, или пироманетизмом. К сожалению, экспериментально оно до настоящего времени не наблюдалось.

## **2.9. Индуцированные давлением фазовые переходы. Обменно-стрикционный механизм переходов 1-го рода. Теория Бина — Родбела**

Обменные взаимодействия зависят от межатомных расстояний. Эта зависимость различна для различных взаимодействующих атомов. В случае взаимодействия через поляризацию электронов проводимости эта зависимость имеет осциллирующий характер. Для прямых взаимодействий при изменении расстояний происходит сразу несколько эффектов.

Атомы на дальних расстояниях не взаимодействуют друг с другом, и такие системы являются парамагнетиками. По мере сближения атомов происходит перекрытие волновых функций и усиление взаимодействия. Обычно это взаимодействие является

ферромагнитным. При достижении некоторого критического расстояния часто более выгодной становится антиферромагнитная структура. Но перекрытие волновых функций приводит к гибридизации электронных орбиталей и делокализации магнитных моментов. В зонной модели увеличение давления и связанное с ним уменьшение объема кристалла (типичные значения сжимаемости металлов около 1 %/ГПа) приводят к расширению зоны, повышению энергии Ферми и уменьшению плотности состояний на уровне Ферми. Это ведет к уменьшению магнитного момента и энергии обменных взаимодействий. Поэтому для большинства ферромагнетиков под очень высокими давлениями происходит переход в состояние паулиевского парамагнетика. Так, железо становится парамагнетиком при давлении выше 15 ГПа (при этом наблюдается структурный переход из ОЦК в гексагональную фазу), марганец переходит из антиферромагнитного в парамагнитное состояние при давлении 5 ГПа. Температура Кюри обычно убывает с ростом давления, что отражает ослабление ферромагнитных взаимодействий. Однако встречается достаточно много соединений, в которых  $T_C$  растет с ростом давления [21]. Что касается спонтанной намагниченности, то она практически всегда падает под давлением.

Обратный эффект — зависимость межатомных расстояний от обменных взаимодействий — носит название объемной магнитострикции. Объем немагнитного металла изменяется с изменением температуры вследствие теплового расширения решетки в соответствии с законом Дебая — Грюнайзена. Если металл при охлаждении переходит в ферромагнитное состояние, его объем изменяется и зависимость  $V(T)$  отклоняется от таковой для немагнитного металла [22]. Как правило, в магнитоупорядоченном состоянии объем металла увеличивается. В зонной модели это легко понять из закона сохранения энергии. Магнитное упорядочение сопровождается уменьшением магнитной части энтропии. Это изменение энергии компенсируется увеличением кинетической энергии электронов проводимости, что ведет к увеличению



объема кристалла. Величина спонтанной объемной магнитострикции в некоторых веществах достигает 1 %.

В настоящее время известен целый ряд соединений, в которых магнитный переход порядок — беспорядок является фазовым переходом 1-го рода. Среди них наиболее полно изучены такие соединения, как  $\text{MnAs}$ ,  $\text{RCo}_2$  ( $\text{R} = \text{Er, Ho, Dy}$ ),  $\text{Co}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ,  $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ . Причиной магнитного фазового перехода 1-го рода в  $T_C$  может быть сильная зависимость обменных взаимодействий от межатомных расстояний [23]. Этот механизм магнитных превращений называют обменно-стрикционным. Впервые он был рассмотрен в работах Киттеля, а также Бина и Родбелла [24]. Рассмотрим физический смысл данного подхода.

Если магнитные моменты локализованы на атомах и обменные взаимодействия не зависят от межатомных расстояний, то при низких температурах реализуется дальний магнитный порядок. С ростом температуры тепловые колебания стремятся разрушить магнитный порядок и намагниченность уменьшается. При температуре Кюри магнитный порядок исчезает. Это фазовый переход 2-го рода. Вблизи  $T_C$  наблюдается пик теплоемкости, однако скрытая теплота перехода равна нулю. Рассмотрим, что произойдет, если предположить, что обменная энергия и температура Кюри сильно зависят от межатомного расстояния.

На рис. 2.16, *а* показан пример такой зависимости. При нулевой температуре свободная энергия системы может быть уменьшена путем деформирования решетки в направлении, которое ведет к увеличению  $T_C$ . При этом увеличивается упругая энергия и деформация решетки не может быть очень сильной. Пусть в результате такой деформации магнетик имеет объем  $V'$  и температуру Кюри  $T'$ . Тогда с изменением температуры объем решетки и намагниченность будут вести себя так, как показано сплошными линиями на рис. 2.16, *б* и *в*. Если для недеформируемой системы имеем неизменный объем (фононным вкладом в тепловое расширение пренебрегаем) и плавное спадание намагниченности до нуля при температуре  $T_0$  (штриховые линии), то для свободно деформируемой системы уменьшение намагниченности с ростом

температуры будет более медленным, поскольку ее температура Кюри  $T'$  будет выше. Более того, свободная система будет иметь спонтанную намагниченность и увеличенный объем выше температуры  $T_0$ .

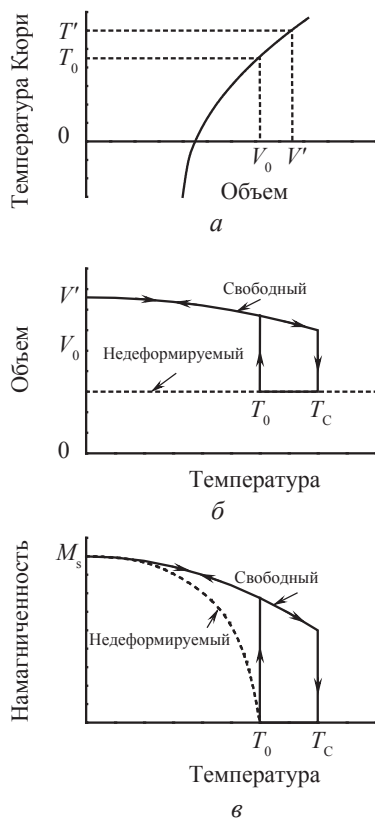


Рис. 2.16. Схематическая зависимость температуры Кюри от объема (а) и ее проявление в температурных зависимостях объема (б) и намагниченности (в), измеренных при нагреве и охлаждении образца

С дальнейшим ростом температуры намагниченность уменьшается дальше, но она не может плавно уменьшаться до нуля, поскольку ее существование обусловлено деформацией решетки,

которая сама зависит от намагниченности. Ситуация разрешается внезапным исчезновением намагниченности и деформации решетки при температуре  $T_C$ . При этом скачком изменяется энтропия, т. е. происходит фазовый переход 1-го рода. Поскольку при охлаждении намагниченность не появляется вплоть до настоящей температуры Кюри  $T_0$ , возникает температурный гистерезис перехода.

Бин и Родбелл предположили, что зависимость температуры Кюри от объема имеет вид

$$T_C = T_0 \left[ 1 + \beta \frac{v - v_0}{v_0} \right]. \quad (2.76)$$

Здесь  $v_0$  — объем в отсутствие обменных взаимодействий,  $\beta$  — наклон зависимости  $T_C$  от объема, который может быть как положительным, так и отрицательным. Для спина  $1/2$  свободная энергия Гиббса для единичного объема имеет вид

$$G = -HM_s \sigma - \frac{1}{2} Nk_B T_C \sigma^2 + \frac{1}{2K} \left[ \frac{v - v_0}{v_0} \right]^2 + P \frac{v - v_0}{v_0} - TNk_B \left[ \ln 2 - \frac{1}{2} \ln(1 - \sigma^2) - \sigma \tanh^{-1} \sigma \right]. \quad (2.77)$$

Здесь первый член — энергия в магнитном поле, второй — обменная энергия, третий — энергия упругих деформаций, четвертый — учет внешнего давления и последний, пятый член — энтропия;  $M_s$  обозначает спонтанную намагниченность,  $\sigma$  — относительную намагниченность,  $K$  — сжимаемость,  $P$  — давление. Подставляя (2.76) в (2.77) и минимизируя свободную энергию по объему  $v$ , получим выражение для относительного изменения объема

$$\frac{v - v_0}{v_0} = \frac{1}{2} NKk_B T_0 \beta \sigma^2 - PK. \quad (2.78)$$

Видно, что изменение объема обусловлено изменением намагниченности и внешнего давления. Подставив (2.78) в (2.77) и минимизируя энергию по относительной намагниченности, получим

$$\frac{T}{T_0} = \frac{\sigma}{\tanh^{-1} \sigma} \left( 1 + \frac{\eta \sigma^2}{3} - PK\beta \right), \quad (2.79)$$

где

$$\eta = \frac{3}{2} Nk_B K T_0 \beta^2. \quad (2.80)$$

Зависимость относительной намагниченности от температуры в соответствии с выражением (2.79) при нулевом внешнем давлении для разных значений  $\eta$  показана на рис. 2.17. При  $\eta < 1$  мы имеем фазовый переход 2-го рода. При  $\eta > 1$  возникает ветвь, на которой решения энергетически нестабильны (пунктирная линия для  $\eta = 4$ ). Вместо нее возникает переход 1-го рода в парамагнитное состояние.

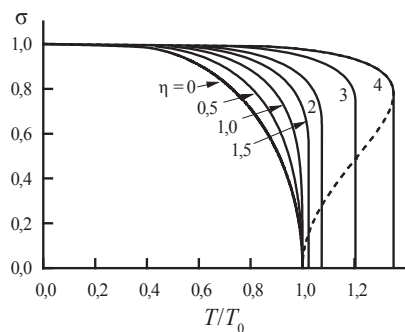


Рис. 2.17. Зависимость относительной спонтанной намагниченности от относительной температуры, рассчитанная на основе (2.79) для разных значений параметра  $\eta$

Из соотношения (2.79) видно, что внешнее давление может изменить характер фазового перехода. Если коэффициент  $\beta > 0$

и при атмосферном давлении магнитное превращение было фазовым переходом 2-го рода, то при высоких давлениях превращение может стать фазовым переходом 1-го рода. В случае отрицательного коэффициента  $\beta$  приложенное давление будет стабилизировать фазовый переход 2-го рода.

## 2.10. Квантовые фазовые переходы

Последние 15–20 лет значительное внимание исследователей привлекают фазовые переходы, происходящие при нулевой температуре. Они контролируются нетепловыми внешними параметрами — давлением, магнитным полем или химическим составом. Разрушение магнитного упорядочения в этом случае определяется квантовыми спиновыми флуктуациями. На первый взгляд кажется, что квантовые фазовые переходы не могут исследоваться экспериментально и иметь практический интерес, поскольку абсолютный нуль температуры недостижим. Но на практике в той области температур и внешних параметров системы, где квантовые флуктуации конкурируют с тепловыми, в поведении системы при конечных температурах (вплоть до комнатных) появляются особенности, свидетельствующие о существовании квантового фазового перехода при нулевой температуре.

Пусть некоторая система, состоящая из большого числа частиц, характеризуется набором энергетических состояний (рис. 2.18, б). В случае статистики Максвелла — Больцмана при высоких температурах вероятность пребывания системы с энергией  $\varepsilon_i$  выражается через статистическую сумму  $Z$  по всем возможным состояниям системы, и по аналогии с (2.14) мы можем записать

$$p_i = \frac{e^{-\varepsilon_i/T}}{\sum_i e^{-\varepsilon_i/T}} = \frac{e^{-\varepsilon_i/T}}{Z}. \quad (2.81)$$

То обстоятельство, что энергия системы не фиксирована, а подчиняется распределению (2.81), означает наличие классических

тепловых флуктуаций. Если мы многократно и мгновенно измеряем одну и ту же физическую величину при конечной температуре, то получим несовпадение результатов повторных измерений, поскольку система окажется в разных стационарных состояниях вследствие термических флуктуаций. Зависимость (2.81) показана штриховой линией на рис. 2.18, *a*. Видно, что при  $T \rightarrow 0$  вероятность  $p_i$  стремится к нулю. Однако в квантово-механических системах в случае предельно низких температур ненулевая вероятность  $p_i$  заполнения состояния с энергией  $\varepsilon_i$  сохраняется из-за квантовых флуктуаций. При  $T = 0$  у системы нет четко зафиксированного основного состояния, в котором она должна все время находиться. Измеряемая энергия системы может флуктуировать по времени  $\tau$  в пределах, допускаемых соотношением неопределенности:

$$\delta \varepsilon \tau \sim \hbar. \quad (2.82)$$

В частности, наличие квантовых флуктуаций означает, что при  $T = 0$  в одной из фаз вблизи точки перехода в течение времени  $\tau$  могут существовать области чужой фазы с характерными размерами  $\xi$  (корреляционная длина квантовых флуктуаций).

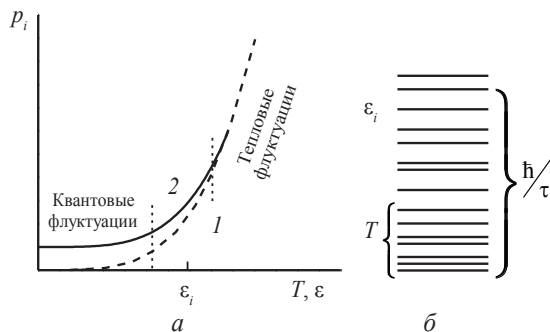


Рис. 2.18. Вероятность заполнения состояний с энергией  $\varepsilon_i$  в соответствии со статистикой Максвелла — Больцмана (1) и с учетом квантовых флуктуаций (2) (а). Одновременное возбуждение тепловых и квантовых флуктуаций в системе, характеризующейся набором энергетических состояний (б)

На рис. 2.18, б качественно показана структура энергетических уровней и скобкой слева — характерный масштаб, связанный с температурой. Классически возбужденными являются только моды, для частот которых выполняется соотношение  $\hbar\omega_i < kT$ . Диапазон тепловых мод ограничен сверху температурой, но зато у этих мод большие числа заполнения. Моды, для которых  $\hbar\omega_i < kT$ , возбуждаются в основном за счет квантовых эффектов и имеют малые числа заполнения. Но чем ниже температура, тем больше роль квантовых возбуждений. Поэтому вероятность  $p_i$  (рис. 2.18, б) не стремится экспоненциально к нулю по мере понижения температуры, а приближается к константе [25]. В области температур, имеющих порядок характерного расстояния между квантовыми уровнями, оба типа флуктуаций равно значимы.

Пусть некая система с ростом температуры до  $T = T_c$  испытывает фазовый переход 2-го рода из упорядоченной в термически разупорядоченную фазу. Пусть с ростом внешнего параметра  $K$  (давление, состав или магнитное поле) температура перехода уменьшается и стремится к нулю при  $K = K_c$  (рис. 2.19, а) [26].

Для любой конечной температуры  $T < T_c$  фазовый переход происходит при увеличении параметра  $K$  при пересечении сплошной линии на рис. 2.19, а. Он может быть описан в рамках классической статистической механики. Выделенная штрихпунктирными линиями область вокруг линии фазового перехода задает область классических флуктуаций. Естественно, это не означает, что квантовая механика не играет в данном случае никакой роли. Квантовая механика определяет само существование параметра порядка, однако именно классические тепловые флуктуации управляют его поведением в критической области при  $T > 0$ .

При нулевой температуре мы ожидаем квантовый фазовый переход из упорядоченного состояния в разупорядоченное при достижении внешним параметром критического значения  $K_c$ . При нулевой температуре энтропия системы равна нулю. Поэтому квантово-разупорядоченная фаза принципиально отличается от термически разупорядоченной. В частности, в случае магнитного квантового фазового перехода парамагнитная

квантово-разупорядоченная фаза не может рассматриваться как система индивидуальных спинов, флуктуирующих по направлениям. Основное состояние квантового парамагнетика описывается волновой функцией, являющейся квантовой суперпозицией этих состояний. Следовательно, она обладает нулевой энтропией. Чтобы соблюсти условие равенства нулю энтропии, квантовый фазовый переход обязан произойти одновременно во всей системе. Поэтому в точке перехода характерная критическая частота флуктуаций  $\omega_c$ , соответствующая разности энергий между основным и самым нижним возбужденным состоянием системы, обязана обратиться в нуль, а пространственный масштаб флуктуаций (корреляционная длина  $\xi = 1/\omega_c$ ) будет стремиться в бесконечность.

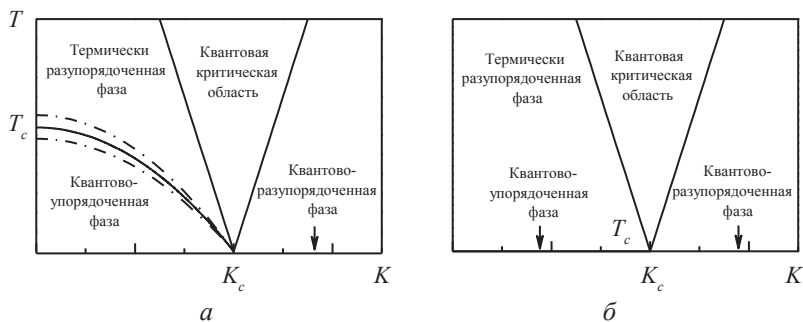


Рис. 2.19. Схематическая фазовая диаграмма вещества вблизи квантовой критической точки:

- а* — упорядоченная фаза существует при конечных температурах;  
*б* — упорядоченная фаза существует лишь при  $T = 0$

Вернемся теперь к случаю конечной температуры. Предположим, что критическая частота и корреляционная длина квантовых флуктуаций не зависят от температуры. Тогда на плоскости  $(K, T)$  мы можем отметить линии, вдоль которых энергия квантовых флуктуаций равна тепловой энергии:

$$\hbar\omega_c = kT \quad (2.83)$$



и характерный размер квантовых флуктуаций  $\xi = 1/\omega_c$  равен размеру тепловых флуктуаций  $L = \hbar/kT$ . Эти линии ограничивают квантовую критическую область. В пределах данной области отсутствует фазовая когерентность, температура является единственным масштабом энергии и все явления приобретают классический характер. В случае металлических систем это означает, что в квантовой критической области энергия Ферми перестает играть роль универсального масштабирующего множителя при описании электронных свойств материалов.

Таким образом, движение по горизонтали на рис. 2.19, *а* при конечной температуре приводит последовательно к фазовому переходу 2-го рода в термически разупорядоченную фазу, последующему плавному изменению кинетических характеристик системы вблизи границ квантовой критической области и переходу в квантовую разупорядоченную фазу.

Имеются системы, в которых квантово-упорядоченная фаза существует только при абсолютном нуле температуры. При любых конечных температурах эта система является разупорядоченной. Фазовая диаграмма такой системы с квантовым фазовым переходом при  $K = K_c$  и  $T = 0$  приведена на рис. 2.19, *б*. Для данной системы наличие квантовой критической точки определяется лишь по присутствию квантовой критической области с особыми свойствами при конечных температурах. Одной из основных особенностей свойств металла в квантовой критической области является неферми-жидкостное поведение.

Теория ферми-жидкости имеет давнюю историю и блестящие результаты в описании многообразных свойств электронной жидкости обычных металлов. В обычных металлах, таких как медь, алюминий, золото, электроны слабо взаимодействуют друг с другом, они просто рассеиваются на дефектах или фононах. Свободный электронный газ описывается моделью Друде. Теплоемкость твердого тела в простейшем случае включает электронный вклад  $\gamma T$  и решеточный вклад  $\beta T^3$ :

$$C_p = \gamma T + \beta T^3. \quad (2.84)$$

Температурная зависимость изменения электросопротивления подчиняется квадратичному закону:

$$\Delta\rho(T) = \rho_0 + AT^2. \quad (2.85)$$

Модель ферми-жидкости имеет ограниченную применимость для реальных систем. В случае узких электронных зон плотность электронов с одинаковой энергией оказывается большой и эффектами электронной корреляции уже нельзя пренебрегать. Наиболее сильно электронные корреляции проявляются в том случае, если пики плотности электронных состояний расположены вблизи уровня Ферми. Так происходит в редкоземельных интерметаллидах с двух- и четырехвалентными R атомами либо в соединениях с ураном.

Л. Д. Ландау в 1957 г. показал, что взаимодействующие фермионы можно рассматривать как невзаимодействующий электронный газ, если вместо отдельных электронов использовать большие квазичастицы. Они имеют такое же квантовое число, как и исходные свободные частицы, и так же подчиняются статистике Ферми — Дирака. Электрон-электронное взаимодействие ведет к замене массы электрона на эффективную массу  $m^*$  квазичастицы, которая не зависит от температуры, давления, магнитного поля и является параметром теории. Термодинамические параметры, такие как теплоемкость и восприимчивость Паули, подвергаются ренормализации. Коэффициент электронной теплоемкости (коэффициент Зоммерфельда)  $\gamma$  определяется плотностью электронных состояний на уровне Ферми:

$$\gamma = \frac{1}{3} \pi^2 N(E_F) k_B^2 = \frac{\pi^2 k_B^2 m^* N z}{\hbar^2 (3\pi^2 N/V)^{2/3}}, \quad (2.86)$$

а значит, он зависит от эффективной массы электронов. Коэффициент  $\gamma$  сильнокоррелированных электронных систем может в тысячи раз превышать таковой для обычных металлов. Однако в квантовой критической области теория ферми-жидкости даже

в модифицированном виде не работает при описании электронных свойств материалов и соотношения (2.84)–(2.86) не выполняются.

В 1994 г. группа ученых из Карлсруэ опубликовала работу по исследованию теплоемкости  $\text{CeCu}_{6-x}\text{Al}_x$  [27]. Исходный  $\text{CeCu}_6$  не имеет магнитного упорядочения. При добавлении золота при  $x = 0,1$  возникает антиферромагнетизм и температура Нееля возрастает до  $\sim 2\text{ К}$  при  $x = 1$ . По мере добавления золота было обнаружено, что коэффициент  $\gamma$  возрастает, т. е. при приближении к критической точке  $x = 0,1$  электроны становятся все тяжелее и тяжелее. При критической концентрации выражение (2.86) не выполняется вообще и коэффициент  $\gamma$  определить не удастся. Это выглядело так, что масса электронов на поверхности Ферми становится бесконечной и энергия электронов исчезает. Другая интересная особенность данной системы заключалась в том, что в этой системе вблизи критической точки сопротивление линейно зависит от температуры. Оба свойства абсолютно нетипичны для нормальных металлов. Поэтому авторы предположили, что металл в квантовом критическом состоянии — фундаментально новый тип электронной жидкости. Это вызвало настоящий бум низкотемпературных исследований. Квантовое критическое поведение было обнаружено в системах  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{CePd}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{CeIn}_3$ ,  $\text{ZrZn}_2$ .

На рис. 2.20 приведена магнитная фазовая диаграмма монокристалла  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$  при приложении магнитного поля вдоль оси  $c$  кристалла [28]. Область нулевых полей и низких температур (показана темным) соответствует антиферромагнитному упорядочению, для которого электросопротивление возрастает пропорционально квадрату температуры. Аналогичное нормальное поведение электросопротивления наблюдается в области высоких полей при низких температурах. Светлым показана квантовая критическая область фазовой диаграммы, для которой  $\Delta\rho(T) \propto T^1$ .

Вблизи квантовой критической точки в ряде систем возникают области сверхпроводящего состояния. Так, антиферромагнетики  $\text{CePd}_2\text{Si}_2$  и  $\text{CeIn}_3$  под внешним давлением 22–30 кбар становятся сверхпроводниками. Уникальное поведение было обнаружено в  $\text{UGe}_2$ , где сверхпроводимость сосуществует с ферромагнитным

упорядочением. В ферромагнетике  $\text{YbNi}_4(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)$  был обнаружен квантовый фазовый переход при приложении магнитного поля [29].

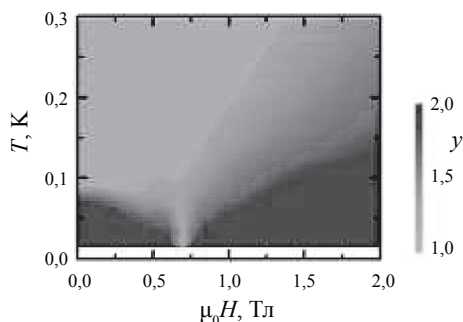


Рис. 2.20. Изменение показателя степени  $y$  температурной зависимости электросопротивления  $\Delta\rho(T) \propto T^y$  монокристалла  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$  на фазовой диаграмме температура — поле

Свойства самых разнообразных систем с квантовым критическим поведением приведены в обзорах [30, 31]. Один из наиболее распространенных минералов земной мантии, ферропериклас  $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$ , обладает квантовым фазовым переходом между высокоспиновым и низкоспиновым состоянием при давлении около 55 ГПа [32]. В квантовой критической области, которая распространяется вплоть до температур 2 000 К, высокоспиновое и низкоспиновое состояния сосуществуют, определяя магнитные свойства мантии Земли.

### **3. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ТИПА ПОРЯДОК — ПОРЯДОК**

#### **3.1. Спонтанные переходы ферромагнетик — антиферромагнетик. Обменно-стрикционная модель Киттеля**

В магнитоупорядоченных веществах при изменении внешних параметров (температура, магнитное поле, давление) может происходить смена типа магнитного упорядочения. При этом и исходная, и конечная фазы могут обладать магнитным порядком. Если при изменении температуры антиферромагнитная структура превращается в ферромагнитную, то можно говорить об инверсии (изменении знака) обменного взаимодействия. Обычные термодинамические теории фазовых превращений сталкиваются со сложностями при описании переходов ферромагнетик — антиферромагнетик (Ф — АФ). Из экспериментов известно, что такие переходы всегда являются фазовыми переходами 1-го рода (происходят через зарождение и рост фаз, сопровождаются гистерезисом). Но с точки зрения термодинамики энтропия — четная функция намагниченности. При изменении ориентации намагниченности в одной из подрешеток на противоположную энтропия не должна изменяться, и поэтому переход Ф — АФ должен быть фазовым переходом 2-го рода. Это противоречие легко преодолеть, если учесть зависимость обменных интегралов от межатомных расстояний (рис. 3.1). Очевидно, что такие переходы наиболее часто должны встречаться в соединениях с марганцем и железом, для которых отношение межатомного расстояния  $a$  к диаметру  $d$  электронной оболочки близко к значению 1,5.

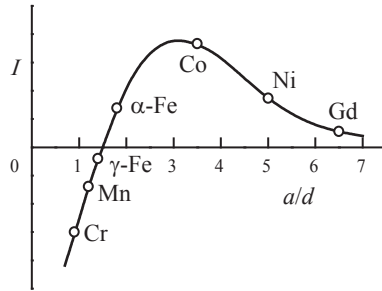


Рис. 3.1. Схематическая зависимость интеграла обменного взаимодействия от отношения межатомного расстояния  $a$  к диаметру  $d$  незаполненной электронной оболочки (кривая Бетэ — Слэтера)

Физическое обоснование изменения знака интеграла обменного взаимодействия впервые было дано Киттелем в 1960 г. [33]. Переход  $\Phi$  — АФ рассматривается Киттелем в двухподрешеточной модели. Он предположил, что в точке перехода одновременно сосуществуют различные типы обменных взаимодействий, отличающиеся друг от друга величиной, знаком и различной зависимостью от межатомных расстояний. Если благодаря тепловому расширению параметр решетки принимает некое критическое значение  $a_c$ , при котором интеграл обменного взаимодействия  $I$  изменяет знак, происходит переход из одного магнитного состояния в другое. Свободная энергия при атмосферном давлении представляет собой сумму изменения упругой и обменной энергии:

$$F = \frac{1}{2}RV(a - a_T)^2 - \rho(a - a_c)V\overline{\mathbf{M}}_A\overline{\mathbf{M}}_B, \quad (3.1)$$

где  $R$  — константа упругости, деленная на  $a^2$ ;  $V$  — объем;  $a_T$  — значение параметра решетки, при котором магнитные подрешетки ориентированы взаимно перпендикулярно ( $\overline{\mathbf{M}}_A \perp \overline{\mathbf{M}}_B$ ), что соответствует нулевой обменной энергии;  $\rho = dI/da$  — скорость изменения параметра межподрешеточного обменного взаимодействия от межатомного расстояния;  $\overline{\mathbf{M}}_A$  и  $\overline{\mathbf{M}}_B$  — векторы намагниченностей подрешеток. Поскольку переход происходит в узком

температурном интервале, для простоты не будем учитывать зависимость намагниченностей подрешеток и параметра  $\rho$  от температуры и межатомных расстояний.

Равновесное значение параметра решетки получается путем минимизации свободной энергии (3.1) относительно  $a$  при данной температуре:

$$\left(\partial F/\partial a\right)_T = RV(a - a_T) - \rho V \overline{\mathbf{M}}_A \overline{\mathbf{M}}_B = 0. \quad (3.2)$$

Отсюда

$$a = a_T + \frac{\rho}{R} \overline{\mathbf{M}}_A \overline{\mathbf{M}}_B. \quad (3.3)$$

При переходе вещества из одного магнитного состояния в другое при фиксированной температуре изменяется ориентация намагниченности одной из подрешеток. Если намагниченности подрешеток равны по абсолютной величине, то изменение параметра  $a$  при переходе составит

$$\Delta a = a_\Phi - a_{\text{АФ}} = \frac{2\rho}{R} M^2. \quad (3.4)$$

Видно, что знак  $\Delta a$  определяется знаком  $\rho$ . Для большинства соединений вблизи критического расстояния для  $\Phi$  — АФ перехода  $\rho = dI/da > 0$  (рис. 3.1). Поэтому, как правило, объем решетки ферромагнитной фазы превышает объем решетки антиферромагнитной фазы.

Подстановка значения равновесного параметра решетки (3.3) в выражение для свободной энергии (3.1) дает

$$\begin{aligned} \frac{F}{V} &= \frac{R}{2} \frac{\rho^2}{R^2} (\overline{\mathbf{M}}_A \overline{\mathbf{M}}_B)^2 - \rho \left( a_T + \frac{\rho}{R} \overline{\mathbf{M}}_A \overline{\mathbf{M}}_B - a_c \right) \overline{\mathbf{M}}_A \overline{\mathbf{M}}_B = \\ &= -\frac{\rho^2}{2R} (\overline{\mathbf{M}}_A \overline{\mathbf{M}}_B)^2 - \rho (a_T - a_c) \overline{\mathbf{M}}_A \overline{\mathbf{M}}_B. \end{aligned} \quad (3.5)$$

При изменении знака обменного взаимодействия знак 1-го слагаемого в уравнении (3.5) не изменится. Если  $\rho(a_T - a_c) > 0$ , то, согласно (3.5), взаимодействие будет ферромагнитным, а в противном случае — антиферромагнитным. Именно знак  $\rho(a_T - a_c)$ , а не  $\rho(a - a_c)$  определяет эффективный знак интеграла обменного взаимодействия.

Если подрешетки могут вращаться так, что намагниченности подрешеток будут расположены под углом  $\varphi$ , то (3.5) может быть переписано в виде

$$\frac{F}{V} = -\frac{\rho^2}{2R} M^4 \cos^2 \varphi - \rho(a_T - a_c) M^2 \cos \varphi. \quad (3.6)$$

Из условия

$$\partial F / \partial \varphi = \frac{\rho^2}{R} M^4 \cos \varphi \sin \varphi + \rho(a_T - a_c) M^2 \sin \varphi = 0 \quad (3.7)$$

следует наличие экстремумов:

$$\sin \varphi = 0; \quad \cos \varphi = -\frac{R}{\rho M^2} (a_T - a_c). \quad (3.8)$$

Для второго экстремума подстановка значения  $\cos \varphi$  в (3.6) дает

$$\frac{F}{V} = \frac{R}{2} (a_T - a_c)^2 > 0, \quad (3.9)$$

что соответствует максимуму энергии. Минимальную энергию имеет решение  $\sin \varphi = 0$  ( $\cos \varphi = \pm 1$ ):

$$\frac{F}{V} = -\frac{\rho^2}{2R} M^4 \pm \rho(a_T - a_c) M^2 \quad (3.10)$$

со знаком (+), соответствующим ферромагнитному порядку, и со знаком (−), соответствующим антиферромагнитному порядку. Фазовый переход 1-го рода между этими состояниями происходит при температуре, при которой выполняется условие  $a_T = a_c$ . Видно, что именно  $a_T$ , а не  $a$  задает условие для температуры перехода.



При этой температуре значения параметров  $a$  для двух состояний отличаются на величину, задаваемую выражением (3.4), а величина  $a_c$  равна полусумме этих значений:

$$a_c = \frac{1}{2}(a_\Phi + a_{\Lambda\Phi}).$$

Слагаемое с  $\cos^2\varphi$  в (3.6) служит потенциальным барьером, разделяющим ферромагнитное и антиферромагнитное состояния. Анализ на устойчивость (критерий неустойчивости — вторая производная свободной энергии по углам меньше 0) показывает, что неустойчивость возникает при условии

$$a_T - a_c = \pm \frac{\rho M^2}{R}. \quad (3.11)$$

Поэтому переход при нагреве и охлаждении может происходить с температурным гистерезисом, типичным для фазовых переходов 1-го рода.

Рассмотрим теперь поведение антиферромагнетика в магнитном поле [33]. Как видно из рис. 2.8, магнитная восприимчивость антиферромагнетика в направлении, перпендикулярном оси антиферромагнетизма, значительно выше, чем в случае ориентации магнитного поля вдоль оси антиферромагнетизма. Если магнитная анизотропия мала, в малом магнитном поле векторы намагниченности подрешеток будут ориентированы почти перпендикулярно приложенному полю (см. вставку на рис. 3.2). С ростом поля угол  $\varphi$  между полем и векторами намагниченности будет уменьшаться от  $\pi/2$  до 0. Аналогично (3.6) выражение для свободной энергии в магнитном поле может быть записано в виде

$$\frac{F}{V} = -2MH \cos \varphi - \frac{\rho^2}{2R} M^4 \cos^2 2\varphi - \rho(a_T - a_c) M^2 \cos 2\varphi. \quad (3.12)$$

Для компактности записи введем обозначения  $\alpha = \rho(a_T - a_c)$ ,  $\eta = \rho^2/(2R)$ . Из условия  $\partial F/\partial \varphi = 0$  имеем

$$2MH \sin \varphi + 2\alpha M^2 \sin 2\varphi + 4\eta M^4 \cos 2\varphi \sin 2\varphi = 0. \quad (3.13)$$

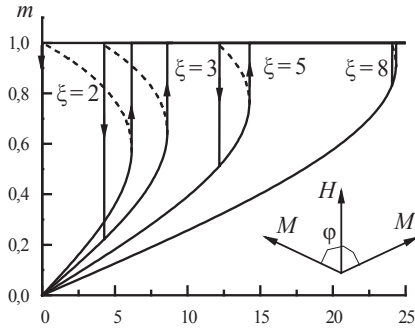


Рис. 3.2. Полевые зависимости относительной намагниченности антиферромагнетика при увеличении и уменьшении поля для разных значений параметра обменного взаимодействия  $\xi$ .

Штриховые линии — метастабильные участки

Одно из решений этого уравнения  $\sin \varphi = 0$  соответствует коллинеарному ферромагнитному состоянию, которое является равновесным в сильных магнитных полях, превышающих поле междоузельного обменного взаимодействия. Другие решения задаются уравнением

$$2H + 4\alpha M \cos \varphi + 16\eta M^3 \cos^3 \varphi - 8\eta M^3 \cos \varphi = 0. \quad (3.14)$$

С учетом безразмерных единиц магнитного поля, намагниченности и обменного взаимодействия

$$h = \frac{2H}{\eta M^3}, \quad m = \cos \varphi, \quad \xi = \frac{\alpha}{\eta M^2} \quad (3.15)$$

выражение для кривой намагничивания имеет вид

$$h = (8 + 4\xi)m - 16m^3. \quad (3.16)$$

На рис. 3.2 приведены полевые зависимости намагниченности. С увеличением магнитного поля плавное возрастание намагниченности становится невозможным, так как в соответствии с (3.16) намагниченность должна убывать с ростом поля

(штриховые участки на рис. 3.2). Такая неустойчивость приводит к фазовому переходу 1-го рода в состояние ферромагнитного насыщения. Величины поля скачка и намагниченности в момент, предшествующий скачку, определяются соотношениями

$$h_1 = 4 \left( \frac{2 + \xi}{3} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad m_1 = \left( \frac{2 + \xi}{12} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (3.17)$$

При убывании магнитного поля абсолютная неустойчивость возникает в меньшем поле:

$$h_2 = 4\xi - 8. \quad (3.18)$$

Из (3.18) видно, что для малых значений параметра обменного взаимодействия  $\xi < 2$  величина поля  $h_2$  становится отрицательной. Антиферромагнетик, переведенный магнитным полем в ферромагнитное состояние, будет в дальнейшем перематничиваться как ферромагнетик. Такое необычное поведение наблюдается, в частности, в системах на основе FeRh и  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Al}, \text{Si})_{13}$ . Величина магнитного гистерезиса, определяемая соотношениями (3.17) и (3.18), является предельной. В реальных материалах магнитный гистерезис может оказаться значительно меньше, если перематничивание осуществляется по механизму зарождения и роста зародышей новых магнитных фаз.

### **3.2. Индуцированные магнитным полем фазовые переходы в изотропных ферримагнетиках**

Чтобы перевести антиферромагнетик в ферромагнетик, вовсе не обязательно иметь сильную зависимость обменных взаимодействий от межатомных расстояний. Достаточно просто приложить сильное магнитное поле. Если образец является магнитно изотропным, то выражение его кривой намагничивания легко может быть получено в аналитическом виде. Рассмотрим более общий случай изотропного ферримагнетика с двумя противоположно ориентированными, неравными по величине магнитными подрешетками

$M_A$  и  $M_B$ . В отсутствие магнитной анизотропии результирующая намагниченность ферромагнетика  $M$  всегда будет параллельна магнитному полю  $H$ . Если  $\alpha$  — угол между магнитными подрешетками (рис. 3.3), то величина намагниченности будет равна

$$M = \sqrt{M_A^2 + M_B^2 + 2M_A M_B \cos \alpha}. \quad (3.19)$$

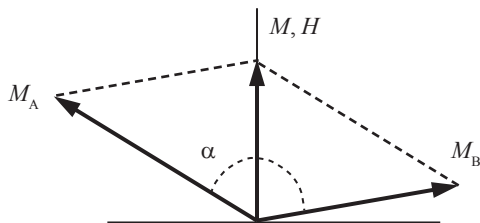


Рис. 3.3. Ферромагнетик в магнитном поле

В выражении для свободной энергии в присутствии магнитного поля необходимо учесть только энергию междоузельного обменного взаимодействия и энергию в поле:

$$F = M_A M_B n_{AB} \cos \alpha - H \sqrt{M_A^2 + M_B^2 + 2M_A M_B \cos \alpha}. \quad (3.20)$$

Равновесная ориентация намагниченности соответствует минимуму свободной энергии:

$$\begin{aligned} \frac{dF}{d\alpha} &= -M_A M_B n_{AB} \sin \alpha + \\ &+ M_A M_B H \sin \alpha \left( M_A^2 + M_B^2 + 2M_A M_B \cos \alpha \right)^{-\frac{1}{2}} = \\ &= \sin \alpha \left[ n_{AB} - H \left( M_A^2 + M_B^2 + 2M_A M_B \cos \alpha \right)^{-\frac{1}{2}} \right] = 0. \end{aligned} \quad (3.21)$$

Уравнение (3.21) имеет три решения, которым соответствуют три участка кривой намагничивания:

$$1) \sin \alpha = 0; \quad \cos \alpha = -1.$$

Свободная энергия  $F_1 = -M_A M_B n_{AB} - H |M_A - M_B|$  минимальна в малых полях при  $H < H_{c1}$ . Намагниченность  $M = |M_A - M_B|$  соответствует состоянию ферримагнитного насыщения;

$$2) \sin \alpha = 0; \quad \cos \alpha = +1.$$

Свободная энергия  $F_2 = -M_A M_B n_{AB} - H (M_A + M_B)$  минимальна в больших полях при  $H > H_{c2}$ . Намагниченность  $M = M_A + M_B$  соответствует состоянию ферромагнитного насыщения;

$$3) n_{AB} = H (M_A^2 + M_B^2 + 2M_A M_B \cos \alpha)^{-\frac{1}{2}} = \frac{H}{M}.$$

Свободная энергия  $F_3 = -M_A M_B n_{AB} \cos \alpha - \frac{H^2}{n_{AB}}$ . Это состояние ста-

бильно в промежуточной области полей  $H_{c1} < H < H_{c2}$  и соответствует угловой фазе с намагниченностью  $M = H/n_{AB}$ . Критические поля перехода из коллинеарных в угловую фазу определяются из условий равенства свободных энергий фаз:

$$\begin{aligned} H_{c1} &= n_{AB} |M_A - M_B|, \\ H_{c2} &= n_{AB} (M_A + M_B). \end{aligned} \quad (3.22)$$

Расчетная кривая намагничивания ферримагнетика приведена на рис. 3.4, а. Измерение такой кривой является одним из прямых методов определения параметра межподрешеточного обменного взаимодействия  $n_{AB}$ . При наличии магнитной анизотропии кривая намагничивания может значительно усложняться. Однако в случае интерметаллических соединений редкоземельных металлов с 3d-переходными металлами анизотропией одной из магнитных подрешеток можно пренебречь. Чтобы исключить влияние анизотропии редкоземельной подрешетки, группа исследователей из Амстердама предложила проводить измерения на свободном

порошке, монокристалльные частички которого могут поворачиваться в магнитном поле так, чтобы вектор намагниченности редкоземельной подрешетки не отклонялся от оси легкого намагничивания. В этом случае кривая намагничивания (рис. 3.4, б) оказывается такой же, как и для ферримагнетика без анизотропии. Этот метод позволил определить параметры межподрешеточного обменного взаимодействия для самых разных интерметаллических соединений [34].

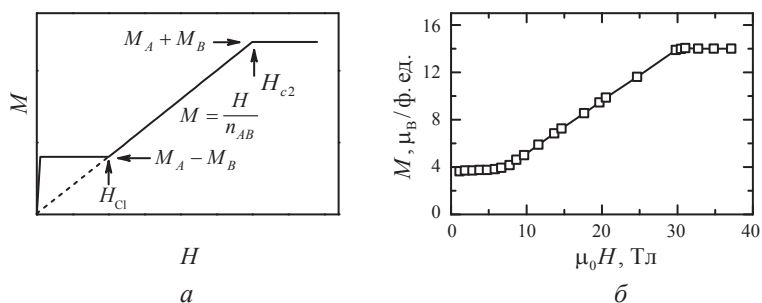


Рис. 3.4. Расчетная кривая намагничивания изотропного ферримагнетика (а), экспериментальная кривая намагничивания свободного порошка  $\text{Dy}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{Co}_{12}\text{B}_6$  (б) [34]

### 3.3. Спонтанные спин-переориентационные фазовые переходы

Из всего многообразия магнитных фазовых переходов типа порядок — порядок можно выделить спин-переориентационные фазовые переходы, при которых под действием внешних факторов (температура, магнитное поле, давление) изменяется ориентация магнитных моментов относительно кристаллографических осей. Такие переходы всегда сопровождаются изменением магнитной симметрии. Поскольку изменение энергии при повороте из одного кристаллографического направления в другое определяется константами магнитной анизотропии, условия возникновения спин-переориентационных переходов, как правило, определяются

некоторыми соотношениями между константами анизотропии. В этом разделе мы будем считать, что энергия обменного взаимодействия значительно превосходит энергию анизотропии, так что при спин-переориентационном переходе происходит поворот вектора намагниченности  $\vec{M}$  кристалла как целого из одного направления в другое без изменения абсолютного значения намагниченности.

Для описания спин-переориентационного перехода в кристаллах различной симметрии будем использовать выражение для свободной энергии, включающее только магнитную анизотропию и энергию в поле:

$$F = F_K + F_H. \quad (3.23)$$

Пусть ориентация вектора намагниченности в кристалле задается двумя углами —  $\theta$  и  $\varphi$ . Возможные магнитные фазы определяются из решения уравнений

$$\frac{\partial F}{\partial \theta} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial \varphi} = 0. \quad (3.24)$$

В магнитных фазах углы  $\theta$  и  $\varphi$  могут совпадать с главными кристаллографическими направлениями, а могут и не совпадать. В первом случае фазы будем называть коллинеарными, а во втором — угловыми. Каждая фаза имеет определенную область существования (устойчивости) на плоскости  $H, T$ . Линии и точки, ограничивающие области существования фазы 1 с углами  $\theta_1$  и  $\varphi_1$ , определяются из анализа знаков вторых производных свободной энергии [35]:

$$\left. \frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2} \right|_{\theta_1} > 0, \quad \left[ \frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2} \frac{\partial^2 F}{\partial \varphi^2} - \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \theta \partial \varphi} \right)^2 \right]_{\theta_1, \varphi_1} > 0. \quad (3.25)$$

Обращение в нуль одного из этих выражений есть условие потери устойчивости фазы 1. Оно определяет критическую линию на плоскости  $H, T$ , которая может быть линией фазового перехода

1-го или 2-го рода. Тип перехода может быть определен из рассмотрения области существования соседней фазы.

Линия, разделяющая две различные коллинеарные фазы, всегда есть линия фазового перехода 1-го рода. Она определяется условием  $F(\theta_1, \varphi_1) = F(\theta_2, \varphi_2)$ . При этом области существования коллинеарных фаз в принципе могут перекрываться, что может приводить к гистерезису в области перехода.

Граница между коллинеарной и угловой фазами может быть линией фазового перехода как первого, так и второго рода. Если в пределах угловой фазы параметры порядка (углы) плавно изменяются и при приближении к фазовой границе принимают те же значения, что и в соседней коллинеарной фазе, то на границе будет происходить фазовый переход 2-го рода. Если же области существования коллинеарной и неколлинеарной фаз перекрываются, то на границе будет происходить скачок параметров порядка, т. е. фазовый переход 1-го рода.

Между двумя угловыми фазами также может возникать фазовый переход, если уравнения (3.24) имеют два устойчивых угловых решения. Такой фазовый переход всегда является переходом 1-го рода. Границы областей существования угловых фаз, ограниченные линиями потери устойчивости, всегда перекрываются. Линии потери устойчивости двух угловых фаз могут сойтись в некоторой критической точке, и в этой же точке закончится линия фазового перехода 1-го рода.

Рассмотрим в качестве примера наиболее простой из возможных спин-переориентационных фазовых переходов для кристалла одноосной симметрии, энергия анизотропии которого описывается одной константой, в отсутствие магнитного поля. Для его свободной энергии справедливы следующие соотношения:

$$\begin{aligned}
 F &= F_K = K_1 \sin^2 \theta, \\
 \frac{\partial F}{\partial \theta} &= 2K_1 \sin \theta \cos \theta = K_1 \sin 2\theta = 0, \quad \theta_1 = 0, \quad \theta_2 = \pi/2, \\
 \frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2} &= 2K_1 \cos 2\theta > 0.
 \end{aligned}
 \tag{3.26}$$



Видно, что фаза с  $\theta_1 = 0$  (анизотропия типа легкая ось) имеет минимальную энергию  $F_K = 0$  в случае  $K_1 > 0$ , а фаза с  $\theta_2 = \pi/2$  (анизотропия типа легкая плоскость) имеет минимальную энергию  $F_K = K_1$  в случае  $K_1 < 0$ . Если переход вызван изменением температуры и константа анизотропии изменяет знак при  $T = T_C$ , то температурная зависимость параметра порядка — угла  $\theta$  — будет такой, как на рис. 3.5, а.

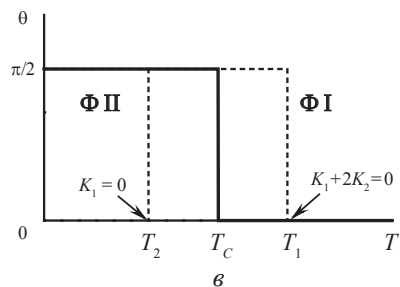
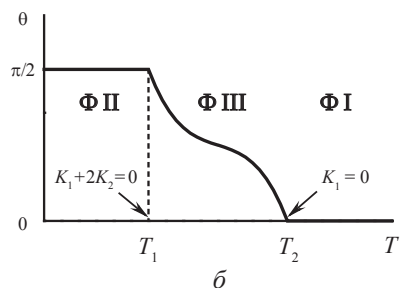
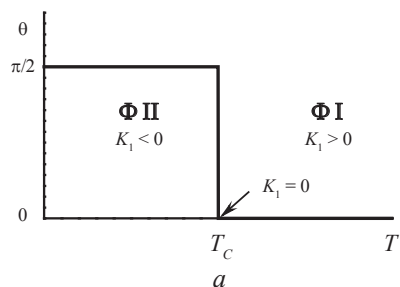


Рис. 3.5. Температурная зависимость угла  $\theta$  при спин-переориентационном фазовом переходе:

$K_2 = 0$  (а);  $K_2 > 0$  (б);  $K_2 < 0$  (в)

Для разложения энергии с учетом двух констант анизотропии

$$F = F_K = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta \quad (3.27)$$

минимизация по углу  $\theta$  приводит к трем возможным фазам:

**Фаза I.**  $\theta = 0, \pi; \quad K_1 \geq 0.$

**Фаза II.**  $\theta = \frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2}; \quad K_1 + 2K_2 \leq 0.$

**Фаза III.**  $\sin^2 \theta = -\frac{K_1}{2K_2}; \quad K_1 < 0, \quad K_1 + 2K_2 \geq 0.$

Если при изменении температуры  $K_1$  изменяет знак, а  $K_2 > 0$ , то в кристалле могут существовать коллинеарные фазы I и II и угловая фаза III. Условия фазового перехода 2-го рода  $I \leftrightarrow III$  и  $II \leftrightarrow III$  при температурах  $T_1$  и  $T_2$  имеют вид  $K_1(T_1) = 0$  и  $K_1(T_2) + 2K_2 = 0$  соответственно. Зависимость параметра порядка — угла  $\theta$  — от температуры для таких переходов изображена на рис. 3.5, б.

При  $K_2 < 0$  фаза III является неустойчивой и температурные области существования фаз I и II перекрываются. С точки зрения симметрии непрерывный переход  $I \leftrightarrow II$  невозможен, так как группа магнитной симметрии любой из фаз не является подгруппой магнитной симметрии другой фазы. Следовательно, переход осуществляется скачкообразно при температуре  $T_c$  (рис. 3.5, в) при выполнении условия  $K_1 + K_2 = 0$ . Перекрывающиеся границы областей существования фаз при температурах  $T_1$  и  $T_2$  по-прежнему задаются выражениями  $K_1(T_2) = 0$  и  $K_1(T_1) + 2K_2 = 0$ .

Спиновая переориентация в виде одного фазового перехода 1-го рода ( $I \leftrightarrow II$ ) при изменении температуры наблюдается в ортоферрите  $TbFeO_3$ . В ортоферритах  $RFeO_3$  при  $R = Sm, Nd, Ho, Er, Tm$ , а также в интерметаллиде  $NdCo_5$  спиновая переориентация осуществляется путем двух фазовых переходов 2-го рода [36]. В некоторых соединениях угловая фаза остается стабильной вплоть до самых низких температур и наблюдается лишь один

фазовый переход 2-го рода  $I \leftrightarrow III$ . Так происходит, например, в сплавах  $Nd_xY_{1-x}Co_5$  и  $Nd_2Fe_{14}B$  (рис. 3.6).

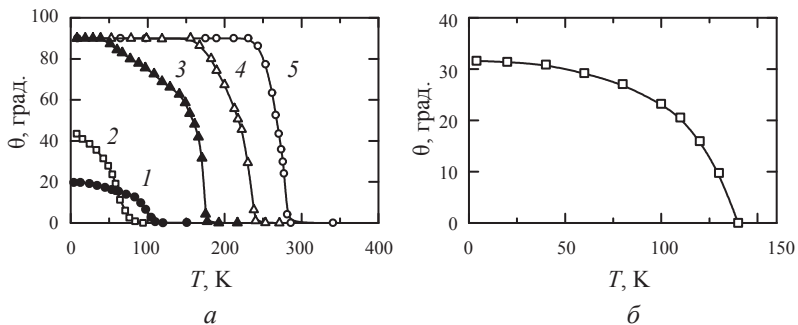


Рис. 3.6. Температурные зависимости угла  $\theta$  при спин-переориентационном фазовом переходе:

$PrCo_5$  — 1;  $Nd_xY_{1-x}Co_5$  ( $x = 0,25$  — 2;  $0,5$  — 3;  $0,75$  — 4; 1 — 5) (a);  $Nd_2Fe_{14}B$  (б)

Для разложения энергии с учетом трех констант анизотропии

$$F = F_K = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^6 \theta \quad (3.28)$$

исчерпывающий анализ возможных магнитных фаз и линий спонтанных фазовых переходов выполнен Асти и Больцони [37]. Результаты удобно представить в виде двух фазовых диаграмм для  $K_1 > 0$  и  $K_1 < 0$  (рис. 3.7). На диаграммах направления экстремумов в каждом регионе показаны стрелками с закруглениями. Направление стрелки указывает на направление экстремума (плоскость, ось либо один из двух возможных конусов). Выпуклое закругление обозначает максимум энергии, вогнутое — локальный минимум, заштрихованное — абсолютный минимум. Фазовые переходы 2-го рода показаны сплошными линиями, а 1-го рода — прерывистой линией. Выражения для линий фазовых переходов приведены в табл. 3.1.

В кубических кристаллах возможность спонтанного спин-переориентационного перехода была впервые проанализирована

Бозортом в 1936 г. [38]. Энергия анизотропии для кубического кристалла записывается в виде

$$F_K = K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2) + K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2, \quad (3.29)$$

где  $\alpha_i$  — направляющие косинусы вектора намагниченности. Учитывая, что  $\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 = 1$ , энергия анизотропии для ориентации вектора намагниченности вдоль главных направлений в кубическом кристалле будет равна:

$$\begin{aligned} F_{100} &= 0; \\ F_{110} &= K_1/4; \\ F_{111} &= K_1/3 + K_2/27. \end{aligned} \quad (3.30)$$

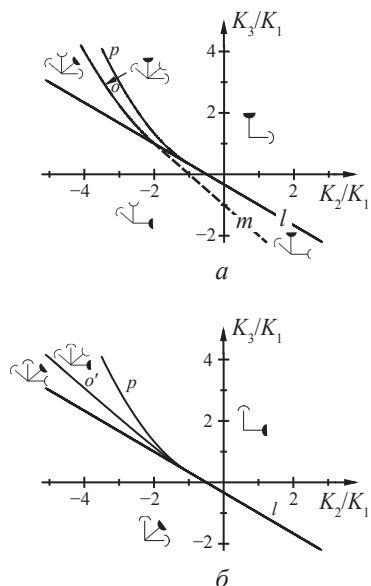


Рис. 3.7. Магнитная фазовая диаграмма одноосного ферромагнетика:

$K_1 > 0$  (a);  $K_1 < 0$  (б)

Таблица 3.1

**Выражения для фазовых границ на фазовых  
диаграммах (рис. 3.7) и диаграммах FOMP (рис. 3.10)**

Линия	Обозначение	Линия	Обозначение
$3y + 2x + 1 = 0$	$l$	$K_1 = 0$ или $(x, y) \rightarrow \infty$	$l'$
$y + x + 1 = 0$	$m$		$m'$
$15y + 6x + 1 = 0$	$n$	$4x - 1 = 0$	$n'$
$4y - x^2 = 0$	$o$	$3y^2 + 2xy - x^2 + 4y = 0$	$o'$
$3y - x^2 = 0$	$p$		$p'$
$5y - 3x^2 = 0$	$q$	$3x^2 + 8xy + 12y^2 - 5y = 0$	$q'$
$x^4 - 5x^3y + 61x^2y^2 +$ $+ 255xy^3 + 225y^4 - 8x^2y +$ $+ 52xy^2 + 105y^3 + 16y^2 = 0$	$r$	$x^4 + x^3y - 8x^2y -$ $- 36xy^2 - 27y^3 + 16y^2 = 0$	$r'$

Направления легкого и трудного намагничивания для различных интервалов изменения констант анизотропии  $K_1$  и  $K_2$  приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2

**Направления легкого, промежуточного и трудного  
намагничивания в кубических кристаллах**

$K_1$	+	+	+	—	—	—
$K_2$	От $+\infty$ до $-9$ $K_1/4$	От $-9$ $K_1/4$ до $-9 K_1$	От $-9 K_1$ до $-\infty$	От $-\infty$ до $9$ $ K_1 /4$	От $9$ $ K_1 /4$ до $9  K_1 $	От $9  K_1 $ до $+\infty$
Легкое	[100]	[100]	[111]	[111]	[110]	[110]
Промежуточное	[110]	[111]	[100]	[110]	[111]	[100]
Трудное	[111]	[110]	[110]	[100]	[100]	[111]

Таким образом, при учете только двух констант анизотропии направление легкого намагничивания всегда совпадает с одним из главных кристаллографических направлений кубического

кристалла. Поэтому спонтанные спин-переориентационные переходы в кубических кристаллах всегда должны быть фазовыми переходами 1-го рода. Однако на эксперименте этот вывод не всегда выполняется. В частности, в  $\text{CeFe}_2$  ось легкого намагничивания отклоняется от  $[100]$  в направлении типа  $[uvw]$  [39]. Для описания спонтанных фазовых переходов 2-го рода в кубических магнетиках приходится привлекать дополнительные вклады (например, магнитоупругий вклад в анизотропию) либо третью константу анизотропии.

Изменение знака констант анизотропии при изменении температуры обычно связывают с конкуренцией различных вкладов в анизотропию, имеющих различную температурную зависимость. Например, в  $\text{NdCo}_5$  вклады в анизотропию разного знака дают подрешетки Nd и Co. При низкой температуре преобладает отрицательный вклад от подрешетки Nd. С ростом температуры анизотропия Nd подрешетки по абсолютной величине уменьшается быстрее, чем анизотропия подрешетки кобальта. В результате при температуре, близкой к комнатной, происходит спин-переориентационный переход. Конкуренция подрешеток отчетливо видна на рис. 3.6, а: разбавление подрешетки Nd немагнитным иттрием смещает спин-переориентационный переход в область низких температур. В  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  и ряде других редкоземельных интерметаллидов изменение знака константы анизотропии  $K_1$  связывают со вкладом констант более высокого порядка, поскольку базис разложения энергии анизотропии по степеням синуса угла не является ортонормированным.

Спин-переориентационные переходы сопровождаются аномалиями физических свойств. Зачастую магнитная восприимчивость и магнитосопротивление в окрестности перехода имеют максимум, коэрцитивная сила и модуль Юнга проходят через минимум. Исходя из этого, материалы вблизи спин-переориентационного перехода (со скомпенсированной магнитной анизотропией) привлекательны для использования в качестве магнитомягких и магнитострикционных материалов.

### 3.4. Индуцированные магнитным полем спин-переориентационные фазовые переходы

Магнитное поле, будучи приложено к образцу, влияет на спин-переориентационные фазовые переходы. Оно увеличивает область существования фазы, намагниченность которой близка к направлению приложенного поля, и уменьшает область существования фазы с перпендикулярно ориентированной намагниченностью. Кроме того, если приложить магнитное поле в направлении трудного намагничивания, то при некотором соотношении между константами анизотропии процесс намагничивания будет происходить скачкообразно, фазовым переходом 1-го рода. Одним из первых скачкообразное намагничивание теоретически предсказал Л. Г. Оноприенко [40].

Свободная энергия ферромагнетика в магнитном поле с учетом двух констант анизотропии может быть записана в виде

$$F = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta - M_s H \sin \theta. \quad (3.31)$$

Из условия равновесия (равенства нулю производной свободной энергии по  $\theta$ ) можно получить выражение для кривой намагничивания. Для одноосного ферромагнетика с анизотропией типа легкая ось ( $K_1 > 0$ ) при выполнении условий  $K_2 < 0$  и  $6|K_2| > K_1$  с ростом поля, приложенного в базисной плоскости, на кривой намагничивания возникает метастабильный участок, для которого намагниченность возрастает при убывании поля (штриховая линия на рис. 3.8). Бесконечный наклон кривой намагничивания соответствует фазовому переходу при значении критического поля

$$H' = \frac{4}{3\sqrt{6}} \frac{K_1}{M_s} \sqrt{\frac{K_1}{-K_2}}. \quad (3.32)$$

Намагниченность в точке срыва равна

$$M' = M_s \sin \theta' = \sqrt{\frac{K_1}{-6K_2}}. \quad (3.33)$$

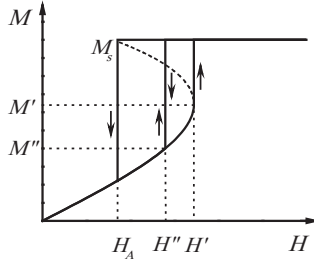


Рис. 3.8. Схематическая кривая намагничивания с фазовым переходом 1-го рода

В этой точке намагниченность испытывает скачок от значения  $M'$  до насыщения  $M_s$ . С уменьшением поля состояние насыщения становится абсолютно нестабильным в поле, равном полю анизотропии:

$$H_A = \frac{2(K_1 + 2K_2)}{M_s}. \quad (3.34)$$

Таким образом, на кривой намагничивания возникает гистерезис, типичный для фазовых переходов 1-го рода.

Третье характерное поле соответствует случаю, когда энергия состояния с малой намагниченностью  $M''$  в точности равна энергии в состоянии  $M_s$ . Это поле равно

$$H'' = \frac{2K_1}{M_s} \sin \theta'', \quad \sin \theta'' = \frac{M''}{M_s} = \frac{1}{3} \left[ \left( \frac{-3K_1 - 2}{K_2} \right)^{1/2} - 1 \right]. \quad (3.35)$$

Экспериментально такие индуцированные магнитным полем фазовые переходы 1-го рода, которые получили название FOMP (*First Order Magnetization Processes*), происходят практически без гистерезиса путем зарождения и роста новой магнитной фазы. Гистерезис мал, поскольку фазовая граница между двумя сосуществующими в области перехода магнитными фазами является малоугловой.



Аналогичный переход типа FOMP наблюдается в кристаллах с анизотропией типа легкая плоскость ( $K_1 < 0$ ) при выполнении условий  $K_2 < 0$  и  $4|K_2| > |K_1|$  с ростом поля, приложенного вдоль кристаллографической  $c$ -оси [41].

Учет только двух констант анизотропии не позволяет объяснить скачок намагниченности из угловой фазы в коллинеарную (такой переход экспериментально наблюдается в  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ) либо из коллинеарной в угловую (такой переход характерен для  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ). Поведение одноосного ферромагнетика в магнитном поле с учетом трех констант магнитной анизотропии в выражении (3.31) рассмотрен Асти и Больцони [37].

Для простоты пренебрежем анизотропией в базисной плоскости. Магнитное поле  $H$  будем прикладывать перпендикулярно направлению легкого намагничивания, которое может совпадать с кристаллографической  $c$ -осью, а может быть расположено в базисной плоскости. Переходы типа FOMP — это переходы между двумя неэквивалентными минимумами на угловой зависимости свободной энергии. В отсутствие магнитного поля равновесное положение намагниченности соответствует одному из минимумов энергии (абсолютному минимуму). Внешнее магнитное поле по-разному будет изменять свободную энергию вдоль различных направлений. Если при этом второй минимум становится более глубоким, то произойдет фазовый переход 1-го рода.

Используем следующие обозначения. Если в процессе перехода вектор намагниченности поворачивается к  $c$ -оси, то первой буквой в обозначении перехода будет  $A$  (*axis*), а если к базисной плоскости — то  $P$  (*plane*). Если после перехода вектор намагниченности строго параллелен направлению приложенного поля (трудной оси), то вслед за буквой будем ставить цифру 1, а если не строго параллелен — то 2. Наконец, если исходное состояние — конус легких осей (угловая фаза), то в обозначение в конце добавим букву  $C$  (*cone*). Поскольку минимум энергии может соответствовать только одному из трех направлений (ось, плоскость или конус), то всего возможно шесть типов переходов: «плоскость — ось» ( $A1$ ), «ось — плоскость» ( $P1$ ), «конус — ось» ( $A1C$ ),

«конус — плоскость» (P1C), «плоскость — конус» (A2) и «ось — конус» (P2). Схематические изображения угловой зависимости энергии и формы кривой намагничивания для каждого типа переходов приведены на рис. 3.9. Области существования переходов каждого типа показаны разной штриховкой на фазовой диаграмме (рис. 3.10).

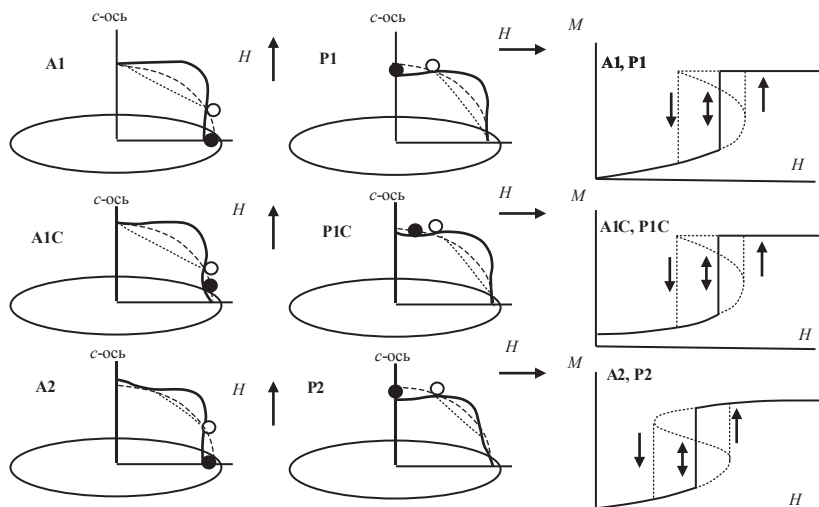


Рис. 3.9. Различные типы индуцированных магнитным полем фазовых переходов 1-го рода и соответствующие им кривые намагничивания

В соответствии с такой классификацией FOMP в  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  из конуса к плоскости имеет тип P1C, а в  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  — тип P2. Видно, что такие переходы возможны лишь в случае, когда константа анизотропии  $K_3$  имеет тот же знак, что и  $K_1$ , а знак  $K_2$  противоположен. Следует отметить также, что значительная часть фазовой диаграммы включает области фазовых переходов 1-го рода. Для положительной константы  $K_1$  достаточно даже очень малых по абсолютному значению констант высокого порядка, чтобы реализовать фазовый переход.

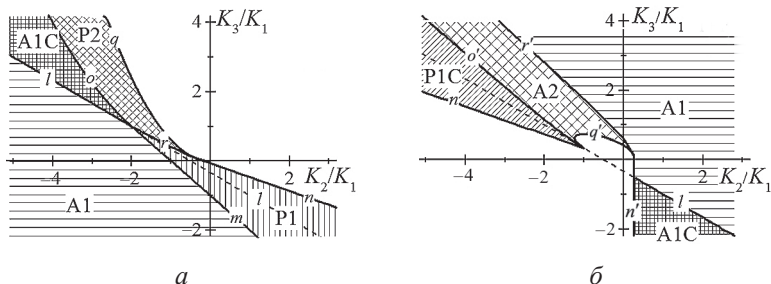


Рис. 3.10. Фазовая диаграмма индуцированных магнитным полем фазовых переходов 1-го рода в одноосном ферромагнетике:  
 $K_1 > 0$  (а);  $K_1 < 0$  (б)

Кривые намагничивания монокристалла  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  и температурные зависимости его констант анизотропии приведены на рис. 3.11 [42]. Видно, что индуцированный полем фазовый переход наблюдается только вдоль направления  $[100]$  и не наблюдается вдоль оси  $[110]$  в базисной плоскости тетрагонального кристалла. Поэтому корректный анализ процессов намагничивания  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  требует учета анизотропии в базисной плоскости. Константа магнитной анизотропии  $K_1$  изменяет знак вблизи 140 К. Это приводит к спонтанному спин-переориентационному переходу 2-го рода — отклонению оси легкого намагничивания от оси  $[001]$  на угол до  $32^\circ$  при охлаждении (см. рис. 3.6, б).

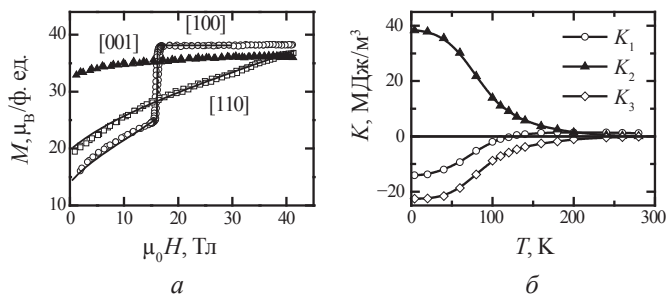


Рис. 3.11. Кривые намагничивания монокристалла вдоль разных направлений при  $T = 4,2$  К (а) и температурные зависимости констант анизотропии (б) интерметаллида  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

В завершение данного раздела рассмотрим кубический кристалл с очень сильной магнитной анизотропией. Пусть ось легкого намагничивания совпадает с направлением типа  $\langle 100 \rangle$ . Предположим, что на эту сильную кубическую анизотропию накладывается относительно слабая одноосная анизотропия с константой анизотропии  $K_U$  вдоль направления  $[001]$ . Она может быть обусловлена упругими напряжениями, упорядочением дефектов, формой образца или другими причинами. Если мы начнем прикладывать магнитное поле перпендикулярно направлению наведенной анизотропии вдоль  $[100]$ , то в малых полях вектор намагниченности не будет отклоняться от оси  $[001]$  из-за сильной кубической анизотропии. Но если внешнее поле превзойдет критическое значение  $B_{кр} = 2K_U/M_s$ , то магнитная фаза вдоль направления  $[100]$  будет иметь меньшую энергию и произойдет FOMP. Для случая ОЛН типа  $\langle 111 \rangle$  и наведенной анизотропии вдоль  $[111]$  при приложении магнитного поля в перпендикулярном направлении минимальное поле скачка составит  $B_{кр} = 2\sqrt{2}K_U/(3M_s)$ . В обоих случаях поле скачка определяется лишь величиной наведенной анизотропии и не зависит от величины константы кубической анизотропии. Такие подходы используются для реализации скачкообразного намагничивания в узком интервале полей, что очень важно, в частности, для высокомагнитострикционных материалов [43].

### **3.5. Фазовые переходы, обусловленные конкуренцией обменных взаимодействий и анизотропии**

Для редкоземельных интерметаллидов с двумя магнитными подрешетками достаточно часто возникает ситуация, при которой энергия междоузельного обменного взаимодействия по величине сравнима с энергией анизотропии одной из подрешеток. В таких системах в магнитном поле нарушается коллинеарное ферримагнитное упорядочение и возникает скашивание подрешеток. Это приводит к тому, что измеряемые на эксперименте эффективные константы анизотропии сильно отличаются

от суммы констант анизотропии подрешеток. Анализ, выполненный в работе [44], показал, что это отличие может быть очень значительным.

Пусть ферримагнетик включает магнитные подрешетки  $R$  и  $T$  атомов. Пусть подрешетка  $R$  характеризуется намагниченностью  $M_R$  и константой анизотропии  $K_R$ , а подрешетка  $T$  — намагниченностью  $M_T$  и константой анизотропии  $K_T$ . И пусть межподрешеточное обменное взаимодействие, характеризуемое обменным параметром  $J_{RT}$ , по величине превосходит меньшую из двух анизотропий подрешеток. Тогда эффективная (измеряемая) константа анизотропии будет равна

$$K_{\text{эф}} = (K_R + K_T) / \left[ 1 + \frac{2(K_R M_T - K_T M_R)^2}{J_{RT} M_R M_T (K_R + K_T) (M_R - M_T)^2} \right]. \quad (3.36)$$

Видно, что эффективная константа анизотропии всегда меньше суммы констант подрешеток и стремится к нулю в случаях, когда (а) константа межподрешеточного обменного взаимодействия стремится к нулю; (б) намагниченности подрешеток равны по величине и противоположно направлены, т. е. вблизи точки компенсации; (в) константы анизотропии подрешеток равны по модулю и имеют разные знаки. Для  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17}$  из исследований спин-волнового резонанса было получено значение суммы констант анизотропий подрешеток  $K_R + K_T = 30,8 \times 10^{-7}$  Эрг/см<sup>3</sup>. Анализ экспериментальных кривых намагничивания монокристалла дает в 20 раз меньшее значение константы анизотропии —  $1,48 \times 10^{-7}$  Эрг/см<sup>3</sup>. По-видимому, это различие связано именно со скашиванием магнитных подрешеток. Оценка эффективной константы анизотропии по формуле (3.36) дает значение  $1,92 \times 10^{-7}$  Эрг/см<sup>3</sup>, что близко к данным, полученным из кривых намагничивания монокристалла.

Все индуцированные магнитным полем фазовые переходы 1-го рода (FOMP) наблюдаются на системах с двумя или более магнитными подрешетками. Естественно, возникает вопрос: может ли скашивание подрешеток привести к возникновению FOMP? Этот вопрос детально проанализирован Е. В. Розенфельдом [45].

Пусть каждая из подрешеток характеризуется своим направлением легкого намагничивания. С уменьшением обменной энергии параллельная ориентация магнитных моментов подрешеток нарушается, вектор намагниченности каждой из подрешеток отклоняется к своей оси легкого намагничивания. Возникает новая степень свободы, что понижает энергию системы (показано стрелками на рис. 3.12). В результате максимум энергии становится более крутым, а минимум — более плоским или даже сдвигается от положения, характерного для коллинеарной структуры, т. е. может возникнуть спонтанный фазовый переход 2-го рода.

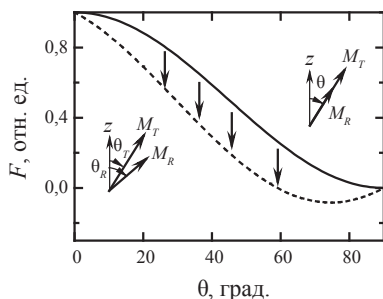


Рис. 3.12. Зависимость энергии ферримагнетика от среднего угла  $\theta$  между осью  $z$  и магнитными моментами подрешеток для сильного (сплошная линия) и слабого (штриховая линия) обменного взаимодействия

Ограничившись первыми константами анизотропии редкоземельной подрешетки и подрешетки переходного металла  $K_{1R}$  и  $K_{1T}$  для конечного межподрешеточного обменного взаимодействия  $J_{RT}$ , можно записать выражение для энергии в виде

$$F = -J_{RT} \cos(\theta_R - \theta_T) + K_{1T} \cos^2 \theta_T + K_{1R} \cos^2 \theta_R - H [M_R \cos(\theta_H - \theta_R) + M_T (\theta_H - \theta_T)], \quad (3.37)$$

где  $\theta_R$ ,  $\theta_T$ ,  $\theta_H$  — углы между векторами  $M_R$ ,  $M_T$ ,  $H$  и  $c$ -осью кристалла. Проведя минимизацию выражения (3.37) по  $\theta_R$  и сделав

ряд упрощений ( $K_{1R}, K_{1T} < J_{RT}$ ), получим выражения для констант анизотропии в виде

$$K_1 \approx K_{1R} + K_{1T} - 2 \frac{K_{1R}^2}{|J_{RT}|}, \quad K_2 \approx 2 \frac{K_{1R}^2}{|J_{RT}|}. \quad (3.38)$$

Таким образом, возникающий за счет конечной величины междоузельного обменного взаимодействия вклад в  $K_2$  положителен. Условием скачка намагниченности в этом приближении будет выражение

$$2 \frac{K_{1R}^2}{|J_{RT}|} < \frac{K_{1R} + K_{1T}}{2} + \frac{K_{1R}^2}{|J_{RT}|} < -K_{2v}, \quad v = R, T. \quad (3.39)$$

Видно, что существуют условия, при которых даже небольшие по величине вторые константы анизотропии подрешеток могут вызвать появление скачков намагниченности в двухподрешеточном магнетике. Для этого нужно, чтобы величины первых подрешеточных констант были близки, их знаки — противоположны, а междоузельное обменное взаимодействие было достаточно сильным. С уменьшением  $|J_{RT}|$  вклад обменного взаимодействия во вторую константу анизотропии становится существенным и возникновение скачков намагниченности оказывается невозможным. Следовательно, учет энергии междоузельного обменного взаимодействия без привлечения констант анизотропии высокого порядка может вести только к появлению спин-переориентационного перехода 2-го рода.

Для редкоземельных интерметаллидов наиболее реалистичной представляется модель, в которой из двух ферромагнитно связанных магнитных подрешеток лишь одна обладает анизотропией. Такой случай детально проанализирован М. Д. Кузьминым [46].

Пусть анизотропия подрешетки 1 пренебрежимо мала, тогда как анизотропия подрешетки 2 описывается двумя константами  $K_1$  и  $K_2$ . Пусть ориентация векторов магнитных моментов подрешеток  $M_1$  и  $M_2$  относительно внешнего магнитного поля задается

углами  $\alpha$  и  $\beta$  соответственно. Выражение для свободной энергии имеет вид

$$F = -M_1 M_2 J_{12} \cos(\alpha + \beta) - M_1 H \cos \alpha - M_2 H \cos \beta + K_1 \sin^2 \beta + K_2 \sin^4 \beta. \quad (3.40)$$

Введем безразмерные величины:

$$\varphi = \frac{F}{J_{12} M_1^2}, \quad h = \frac{H}{J_{12} M_1}, \quad m = \frac{M_2}{M_1}, \quad (3.41)$$

$$k_1 = \frac{K_1}{J_{12} M_1^2}, \quad k_2 = \frac{K_2}{J_{12} M_1^2}.$$

Тогда свободная энергия (3.40) перепишется в виде

$$\varphi(\alpha, \beta) = -m \cos(\alpha + \beta) - h \cos \alpha - m h \cos \beta + k_1 \sin^2 \beta + k_2 \sin^4 \beta. \quad (3.42)$$

Для случая  $k_2 = 0$  и  $m = 0,5$  кривые намагничивания, полученные минимизацией свободной энергии при разных значениях  $k_1$ , приведены на рис. 3.13. Здесь по оси ординат отложена безразмерная намагниченность

$$\sigma = \frac{M_1 \cos \alpha + M_2 \cos \beta}{M_1 - M_2}. \quad (3.43)$$

При малых положительных значениях константы  $k$  кривая намагничивания практически совпадает с рассмотренной ранее для свободного порошка. С ростом  $k$  получаем либо спин-флоп, либо метамагнитный переход. При отрицательных  $k$  скошенные структуры формируются уже в малых полях. С учетом второй константы анизотропии ситуация усложняется. В [46] выделено 16 различных типов кривых намагничивания, соответствующих различным значениям  $k_1$  и  $k_2$ . Качественный вид кривых намагничивания и соотношения между константами анизотропии, соответствующие каждому типу кривых намагничивания, показаны на рис. 3.14.



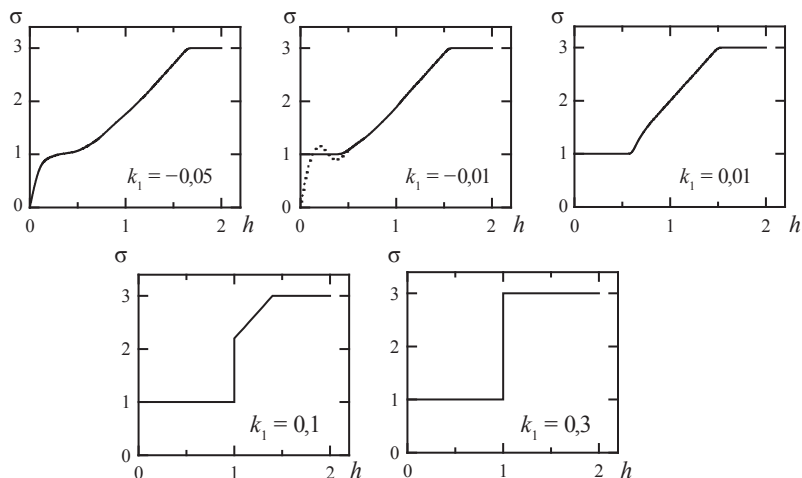


Рис. 3.13. Кривые намагничивания ферримагнетика, полученные из (3.42) при разных значениях  $k_1$  для  $k_2 = 0$  и  $m = 0,5$

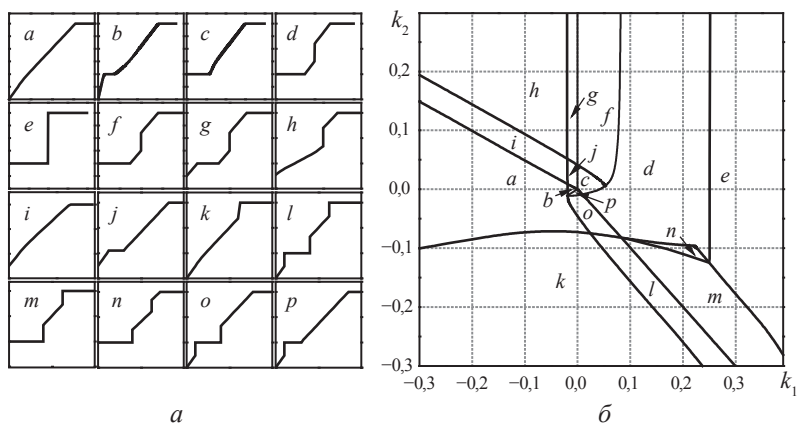


Рис. 3.14. Возможные формы кривых намагничивания (а) и соотношения между константами анизотропии  $k_1$  и  $k_2$ , при которых наблюдаются кривые намагничивания соответствующего типа (б)

Сегодня измерения намагниченности в сильных и сверхсильных магнитных полях стали одним из стандартных методов исследования ферримагнетиков. Большинство из типов кривых

намагничивания, показанных на рис. 3.14, удалось наблюдать экспериментально на монокристаллах одноосных редкоземельных интерметаллидов при низких температурах.

### 3.6. Спиральные магнитные структуры

В последнее время активно исследуются вещества, магнитное упорядочение в которых оказывается значительно более сложным, чем простой случай коллинеарного ферро- или антиферромагнетизма. В частности, яркими представителями обширного класса магнетиков со сложными магнитными структурами являются слоистые магнетики. В их кристаллической решетке магнитные атомы упакованы в плоскопараллельные слои, внутри которых обычно имеется сильное ферромагнитное обменное взаимодействие. Это взаимодействие приводит к ферромагнитному упорядочению магнитных моментов внутри слоя. Межслойные обменные взаимодействия оказываются обычно более слабыми, но они формируют магнитную структуру.

Пусть магнитная анизотропия заставляет все магнитные моменты ориентироваться в базисной плоскости. Если все магнитные слои в кристаллографическом смысле эквивалентны, возможно возникновение магнитной структуры трех типов. В случае когда основную роль играет обменное взаимодействие между ближайшими соседними слоями (обменный интеграл  $J_1$ ), упорядочение результирующих моментов слоев будет ферромагнитным ( $J_1 > 0$ ) или антиферромагнитным ( $J_1 < 0$ ). Если же обменный интеграл между вторыми соседями  $J_2$  достаточно велик, то при выполнении условия  $-J_2 > J_1/4 > 0$  минимуму энергии соответствует спиральная структура, в которой при переходе от слоя к слою намагниченность поворачивается всегда на один и тот же угол:

$$\varphi = \arccos\left(-\frac{J_1}{4J_2}\right). \quad (3.44)$$

Такие спиральные структуры были экспериментально обнаружены, в частности, в соединениях марганца  $\text{MnO}_2$  и  $\text{MnAu}_2$ . Впоследствии геликоидальные магнитные структуры были

обнаружены у большого числа магнетиков, включая редкоземельные металлы и соединения.

Рассмотрим поведение геликоидального магнетика в магнитном поле. Если магнитное поле приложено вдоль кристаллографической оси  $c$ , то все векторы намагниченности слоев оказываются в эквивалентном состоянии и происходит простое отклонение моментов к направлению поля. Однако ситуация изменяется, если поле приложено в базисной плоскости. Как показано в [47], частичный слом геликоидальной структуры происходит скачком в магнитном поле  $H_{кр} = -7,76 M_s J_2 \sin^4(\varphi/2)$ , в котором возникает структура типа веера. С ростом поля (рис. 3.15) происходит постепенное уменьшение угла раствора веера вплоть до перехода в коллинеарную фазу в магнитном поле  $H_A = -16 M_s J_2 \sin^4(\varphi/2) = H_{кр}/0,485$ .

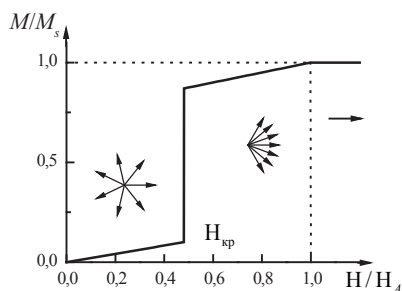


Рис. 3.15. Кривая намагничивания геликоидального магнетика при приложении магнитного поля в базисной плоскости.

Стрелками изображены проекции магнитных моментов слоев на базисную плоскость

Более сложный случай представляют собой слоистые магнетики с кристаллографически неэквивалентными магнитными слоями. В них, в частности, удается наблюдать структуру, которая получила название двойной плоской спирали (*double flat spiral*). Она была обнаружена в орторомбических магнетиках MnP, FeP, CrAs и др. Кроме того, такого типа структуры были обнаружены в соединениях типа  $RMn_6X_6$  ( $R = \text{Sc, Y, Lu}$ ;  $X = \text{Sn, Ge, In}$ ). Решетка

представляет собой набор чередующихся слоев  $R$ ,  $Mn$ ,  $X$ , упакованных вдоль кристаллографической  $c$ -оси в последовательности  $Mn-R(X)-Mn-X-X-X-Mn-R(X)-Mn$  (рис. 3.16,  $a$ ). Таким образом, в этой решетке возникают два неэквивалентных структурных блока, в пределах которых магнитные слои марганца разделены различными немагнитными слоями и находятся на разных расстояниях друг от друга. Обменные интегралы  $J_1$  и  $J_2$  между данным слоем марганца и его ближайшими соседями сверху и снизу различаются. Обменный интеграл между вторыми ближайшими соседями обозначается через  $J_3$ .

Анализ спектров дифракции нейтронов показывает, что в пределах структурного блока  $Mn-X-X-X-Mn$  угол разворота намагниченности  $Mn$  слоя не превышает  $10^\circ$ , а основной разворот намагниченности геликоида на угол  $\Phi \sim 100^\circ$  происходит в структурном блоке  $Mn-R(X)-Mn$ . Такую магнитную структуру можно рассматривать как две вложенные друг в друга спирали с одинаковым периодом  $\Phi$ , сдвинутые на некоторый угол  $\delta$ .

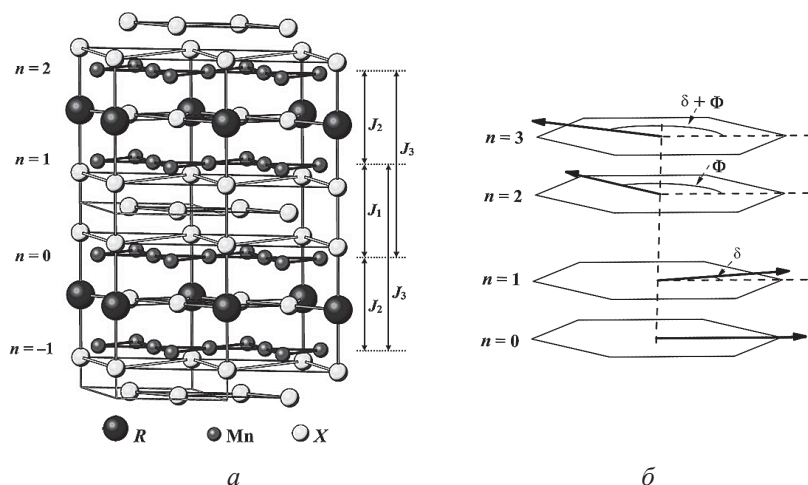


Рис. 3.16. Кристаллическая структура соединений  $RMn_6X_6$  и интегралы межслойных  $Mn-Mn$  обменных взаимодействий ( $a$ ); схема вращения намагниченности слоев в структуре двойной плоской спирали ( $b$ ).

Индексы слева задают номера магнитных слоев марганца

При учете трех обменных взаимодействий энергия двух слоев, задающих кристаллографический период такой структуры, равна

$$E = -J_1 \cos \delta - J_2 \cos(\Phi - \delta) - 2J_3 \cos \Phi. \quad (3.45)$$

Минимизация этой энергии по углам  $\delta$  и  $\Phi$  дает шесть возможных типов магнитного упорядочения [48]. Первые четыре из них — ферромагнитное и три типа коллинеарных антиферромагнитных (перечислены в табл. 3.3).

Таблица 3.3

**Коллинеарные магнитные структуры для магнетика с двумя неэквивалентными слоями и тремя обменными взаимодействиями между ними**

Обозначение магнитной структуры	Условие на углы	Тип упорядочения	Энергия
F	$\delta = \Phi = 0$	$\uparrow\uparrow \uparrow\uparrow \uparrow\uparrow$	$-J_1 - J_2 - 2J_3$
AF1	$\delta = \pi; \Phi = 0$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$J_1 + J_2 - 2J_3$
AF2	$\delta = 0; \Phi = \pi$	$\uparrow\uparrow \downarrow\downarrow \uparrow\uparrow$	$-J_1 + J_2 + 2J_3$
AF3	$\delta = \Phi = \pi$	$\uparrow\downarrow \downarrow\uparrow \uparrow\downarrow$	$J_1 - J_2 + 2J_3$

Кроме того, возможно существование спиральной структуры с углами

$$\delta = -\text{sign}(J_1 J_3) \arccos \left[ -J_2 J_3 \left( \frac{1}{4J_3^2} - \frac{1}{J_1^2} + \frac{1}{J_2^2} \right) \right], \quad (3.46)$$

$$\Phi = \arccos \left[ \frac{1}{2} J_1 J_2 \left( \frac{1}{4J_3^2} - \frac{1}{J_1^2} - \frac{1}{J_2^2} \right) \right].$$

Можно выделить, вообще говоря, два различных типа спиралей. В структуре первого типа при переходе к следующему слою намагниченность всегда вращается в одном направлении — знаки

$\Phi$  и  $\delta$  одинаковы,  $\delta\Phi > 0$ . Во второй структуре направления вращения внутри каждой спирали и направление их относительного разворота противоположны,  $\delta\Phi < 0$ . Геликоиды этих двух типов будем обозначать символами Н1 и Н2 соответственно. Энергия спиральной структуры

$$E_H = \frac{J_1^2 J_2^2 + 4J_3^2 (J_1^2 + J_2^2)}{4J_1 J_2 J_3} \quad (3.47)$$

ниже, чем энергии остальных состояний (табл. 3.3) при условии, что произведение трех обменных интегралов отрицательно:  $J_1 \cdot J_2 \cdot J_3 < 0$ .

На рис. 3.17 приведены магнитные фазовые диаграммы слоистых магнетиков с тремя обменными взаимодействиями, построенные в координатах  $x = J_2/J_1$  и  $y = J_3/J_1$ .

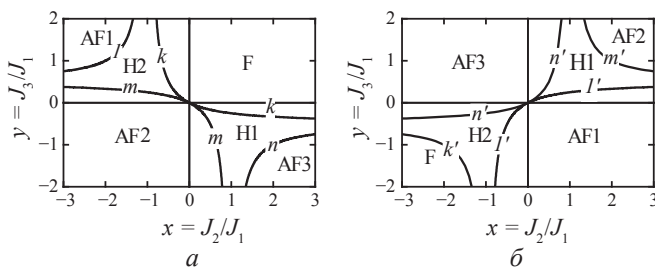


Рис. 3.17. Магнитная фазовая диаграмма слоистого магнетика с двумя неэквивалентными слоями и тремя интегралами обменного взаимодействия для случая  $J_1 > 0$  (а) и  $J_1 < 0$  (б)

Поскольку в качестве  $J_1$  всегда может быть выбрано наиболее сильное из взаимодействий между ближайшими соседними плоскостями, а обмен между вторыми соседями обычно слабее, интерес для анализа представляет главным образом область малых значений  $x$  и  $y$ . Из рис. 3.17 видно, что для этой области фазовой диаграммы геликоидальная фаза возникает между структурами F и AF2 при положительном значении  $J_1$  и между двумя

антиферромагнитными фазами AF1 и AF3 в случае  $J_1 < 0$ . Выражения для всех линий фазовых границ приведены в табл. 3.4. На линиях, разделяющих магнитные фазы, энергии граничащих фаз оказываются равны друг другу и все фазовые переходы являются переходами 2-го рода.

Таблица 3.4

**Выражения для линий, разделяющих  
различные магнитные фазы на рис. 3.17**

Знак $J_1$	Обозначение линии	Пограничные фазы	Уравнение фазовой границы
$J_1 > 0$	$k$	F – H1 ( $J_2 > 0$ ), F – H2 ( $J_2 < 0$ )	$x + 2y(x + 1) = 0$
	$l$	AF1 — H2	$x - 2y(x + 1) = 0$
	$m$	AF2 – H1 ( $J_2 > 0$ ), AF2 – H2 ( $J_2 < 0$ )	$x - 2y(x - 1) = 0$
	$n$	AF3 – H1	$x + 2y(x - 1) = 0$
$J_1 < 0$	$k'$	AF2 – H2	$x + 2y(x + 1) = 0$
	$l'$	AF3 – H1 ( $J_2 > 0$ ), AF3 – H2 ( $J_2 < 0$ )	$x - 2y(x + 1) = 0$
	$m'$	F — H1	$x - 2y(x - 1) = 0$
	$n'$	AF1 – H1 ( $J_2 > 0$ ), AF1 – H2 ( $J_2 < 0$ )	$x + 2y(x - 1) = 0$

На рис. 3.18 приведены равновесные значения углов  $\delta$  и  $\Phi$  при фиксированной величине отношения  $y = J_3/J_1 = -0,12$  в зависимости от величины отношения  $J_2/J_1$ . Видно, что при выбранных значениях параметров угол  $\delta$  оказывается мал, как это и имеет место в  $RMn_6X_6$  в пределах Mn–X–X–X–Mn блока. В то же время угол  $\Phi$  плавно изменяется от  $180^\circ$  до нуля с увеличением  $x$ . При приближении к фазовому переходу (линии  $k$  и  $m$ ) абсолютные значения производных углов  $\delta$  и  $\Phi$  по параметру  $x$  устремляются в бесконечность, как и должно быть в случае фазовых переходов 2-го рода.

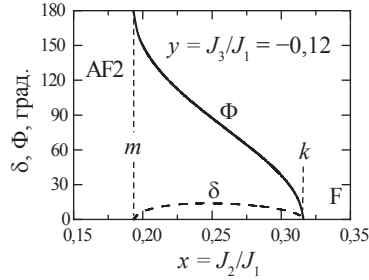


Рис. 3.18. Зависимости углов  $\delta$  и  $\Phi$  вращения намагниченности от величины отношения  $x = J_2/J_1$  для фиксированного значения  $y = J_3/J_1 = -0,12$

При включении магнитного поля  $H$  вдоль оси  $c$  все векторы намагниченности отклонятся на одинаковый угол  $\theta$  и свободная энергия будет имеет вид

$$\begin{aligned}
 F(H \parallel c) = & -J_1 [\cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cos \delta] - \\
 & -J_2 [\cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cos(\Phi - \delta)] - \\
 & -2J_3 [\cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cos \Phi] - \\
 & -2HM_s \cos \theta + 2K \cos^2 \theta.
 \end{aligned} \tag{3.48}$$

Здесь  $M_s$  и  $K$  — магнитный момент насыщения и константа анизотропии в расчете на один слой. Минимизация этой энергии по  $\delta$  и  $\Phi$  приводит к выражению для энергии следующего вида:

$$E = \{2K + E_{\text{ferro}} - E_{\text{helix}}\} \cos^2 \theta - 2HM_s \cos \theta. \tag{3.49}$$

Это стандартное выражение для энергии ферромагнетика с анизотропией типа легкая плоскость при его намагничивании вдоль трудной  $c$ -оси. Эффективная константа анизотропии 2-го порядка в расчете на один слой равна

$$K_{\Phi} = K + \frac{1}{2} \left\{ \left[ \frac{J_1 J_2}{J_3} \left[ \frac{1}{4} + J_3^2 \left( \frac{1}{J_1^2} + \frac{1}{J_2^2} \right) \right] - (J_1 + J_2 + 2J_3) \right] \right\}. \tag{3.50}$$



Намагниченность в этом случае линейно возрастает с ростом поля от  $M = 0$  при  $H = 0$  до насыщения  $M = M_s$  при  $H = H_a$ , где поле анизотропии  $H_a = 2K_{\text{эф}}/M_s$ .

Если внешнее поле приложено в плоскости, получить точные результаты в аналитическом виде чрезвычайно сложно. Для вычисления кривых намагничивания при таком направлении поля в [48] были использованы численные расчеты. Полученные таким образом кривые намагничивания при фиксированном значении  $y = -0,12$  и различных значениях  $x$  из области существования спиральной структуры ( $0,193 \leq x \leq 0,316$ ) приведены на рис. 3.19. На вставках показаны равновесные магнитные структуры для различных значений магнитного поля.

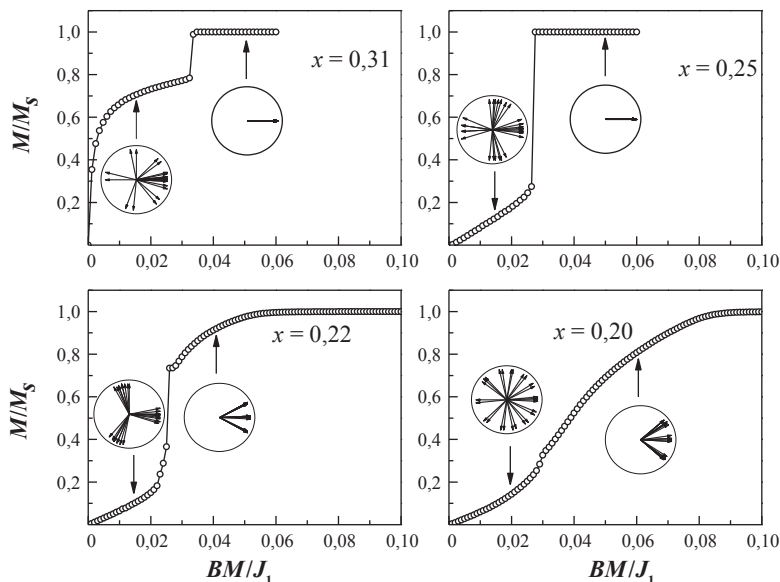


Рис. 3.19. Расчетные кривые намагничивания слоистого магнетика при фиксированном отношении  $y = J_3/J_1 = -0,12$  для разных значений  $x = J_2/J_1$ .

На вставках — расчетные магнитные структуры (проекция на плоскость (001)) при различных значениях магнитного поля

Видно, что при больших значениях  $x = 0,31$  вблизи границы перехода в ферромагнитное состояние сильная деформация геликоида происходит уже в малых полях. С дальнейшим ростом поля наблюдается переход 1-го рода из состояния деформированного геликоида в коллинеарную ферромагнитную фазу. При  $x \sim 0,25$ , что соответствует значению угла  $\Phi \sim 90^\circ$  (рис. 3.18), деформация геликоида в малом поле происходит неравномерно: векторы намагниченности ориентированы преимущественно вдоль направления поля и в направлении, нормальном приложенному полю. С ростом поля переход 1-го рода происходит непосредственно в состояние ферромагнитного насыщения.

При  $x < 0,23$  деформация геликоида также неравномерна, магнитные моменты ориентируются преимущественно по полю либо под углом  $\pm 120^\circ$  к направлению поля. После скачка вновь оказывается стабильной веерная структура, которая постепенно переходит в ферромагнитную с дальнейшим увеличением поля. В этом случае кривая намагничивания близка к кривой намагничивания простой спирали. Наконец, при приближении к границе перехода в фазу AF2 скачок размывается и кривая намагничивания оказывается близкой к линейной функции поля вплоть до достижения насыщения, как в случае обычного коллинеарного антиферромагнетика.

Сравнение полученных результатов с данными анализа рассеяния нейтронов на слоистых соединениях  $\text{YMn}_6\text{Sn}_6$  [49] заставляет предположить, что в реальных кристаллах большую роль играет магнитная анизотропия в плоскости слоев, которая трансформирует двойную спираль в модулированную соизмеримую длиннопериодическую структуру [50]. Кроме того, в магнитном поле могут происходить переходы между спиральной структурой и коллинеарной фазой, которые проявляются в виде дополнительных скачков намагниченности в сильных магнитных полях [48, 49].

## **4. МАГНИТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ, СОПРОВОЖДАЮЩИЕСЯ ИЗМЕНЕНИЕМ СТРУКТУРЫ, ТЕПЛОВЫМИ И РЕЗИСТИВНЫМИ ЭФФЕКТАМИ**

В последнее время большое внимание исследователей сосредоточено на изучении таких магнитных фазовых переходов, которые сопровождаются изменением функциональных свойств, представляющих интерес для практического использования. Наиболее привлекательными с этой точки зрения являются три класса материалов. Во-первых, это сплавы с магнитоуправляемым эффектом памяти формы, которые изменяют геометрические размеры и форму при приложении магнитного поля вследствие структурных превращений. Во-вторых, материалы с большим магнитокалорическим эффектом, пригодные для создания систем магнитного охлаждения. Третья группа включает материалы с гигантским и колоссальным магнитосопротивлением, перспективные для систем записи и считывания информации. Рассмотрим более подробно физические основы функциональных свойств таких материалов.

### **4.1. Мартенситные превращения. Магнитоуправляемый эффект памяти формы**

Полиморфные превращения в металлах, сплавах и соединениях нередко связаны с магнитными превращениями, поскольку разные кристаллографические фазы могут иметь различные магнитные структуры, обладать разными значениями магнитных моментов и температур магнитного упорядочения. Если полиморфные превращения сопровождаются коренной перестройкой

кристаллической структуры, которая может быть выполнена только в результате диффузионного перераспределения отдельных атомов в пространстве, то магнетизм практически не оказывает влияния на структуру (первичен структурный переход, а магнитный переход является лишь следствием структурных изменений). Однако в ряде случаев структурный переход связан лишь со сдвигом отдельных групп атомов, не сопровождается смещением атомов друг относительно друга на большие расстояния и характеризуется строгой кристаллографической связью между решетками исходной и конечной фаз. Такие бездиффузионные структурные фазовые переходы объединены общим названием «мартенситные превращения». Они могут протекать атермически со скоростью звука или быть термически активируемыми и развиваться достаточно медленно, могут быть обратимыми и необратимыми. Среди мартенситных превращений есть превращения «почти 2-го рода» и ярко выраженные превращения 1-го рода, сопровождающиеся большими тепловыми эффектами.

Впервые мартенситное превращение было обнаружено в сталях. При определенных концентрациях углерода, азота и ряда других элементов в железе высокотемпературная гцк-фаза ( $\gamma$ -фаза, аустенит) превращается в низкотемпературную метастабильную оцт-фазу ( $\alpha$ -фаза, мартенсит). Поскольку объем аустенитной и мартенситной фаз различается, мартенситные превращения сопровождаются изменением формы и размеров материала. Величина относительного изменения линейных размеров при мартенситном превращении может достигать  $10^{-1}$ , что на порядок превосходит деформации кристаллов за счет пьезоэффекта и на два порядка выше, чем магнитострикционные деформации. Перестройка решеток при мартенситном превращении в сталях происходит в соответствии с деформацией Бейна, которая включает сжатие на 17 % вдоль кубической оси высокотемпературной фазы и расширение на 12 % в перпендикулярных направлениях (рис. 4.1). Взаимные ориентации главных кристаллографических

направлений в решетках аустенита и мартенсита задаются с помощью соотношения Курдюмова — Закса:

$$(111)_A \parallel (101)_M, \quad [1\bar{1}0]_A \parallel [11\bar{1}]_M, \quad (4.1)$$

где индексы А и М обозначают аустенитную и мартенситную фазы соответственно.

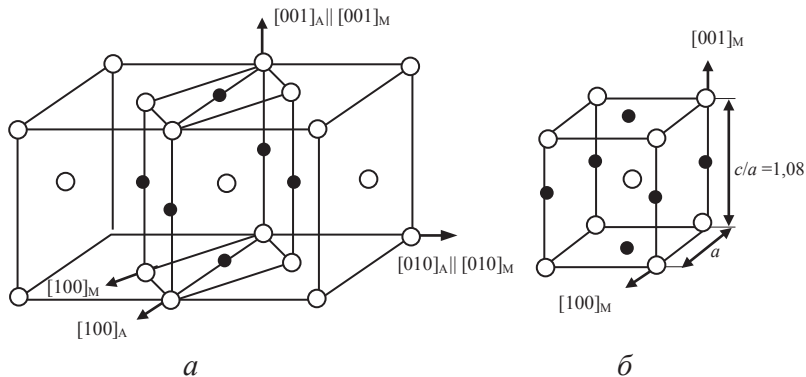


Рис. 4.1. Кристаллографическая связь между решетками аустенита (а) и мартенсита (б)

Поскольку в кубических решетках имеется 4 направления типа  $\langle 111 \rangle$  и 6 направлений типа  $\langle 110 \rangle$ , то при переходе в низкотемпературную фазу возможны 24 ориентации кристаллов мартенсита относительно одного исходного положения кристалла аустенита. Эти ориентации образуют структуры в виде игл, пластин разной ориентации, елочек и т. п. Если мартенситный кристалл не двойникован, то по отношению к исходной кубической структуре образец испытывает сильную одноосную деформацию.

Зарождение кристалла новой фазы в исходной матрице приводит к возникновению упругой и поверхностной энергий. Если различие кристаллических решеток фаз не превышает предел упругости, то превращение может быть полностью обратимым и практически безгистерезисным. Такие мартенситные превращения называются термоупругими. В сплавах с термоупругими

мартенситными превращениями приложение нагрузки в мартенситной фазе зачастую приводит к возникновению остаточной деформации за счет перестройки мартенситной структуры — роста кристаллов мартенсита, благоприятно ориентированных относительно внешней нагрузки и уменьшения объема менее благоприятно ориентированных кристаллов. Если повысить температуру и осуществить обратное мартенситное превращение (из мартенситной в аустенитную фазу), произойдет восстановление ориентации и структуры аустенитной фазы. При этом восстанавливается и исходная макроскопическая форма образца. Эффект восстановления формы деформированного образца в результате обратного мартенситного превращения при нагреве называется эффектом памяти формы.

В изделии из сплава с памятью формы, находящемся в температурной зоне стабильного аустенитного состояния, может реализоваться эффект сверхупругости. Если деформировать изделие из сплава с памятью формы, стимулируя тем самым мартенситное превращение при постоянной температуре путем принудительного силового воздействия, то после устранения этого воздействия элемент, словно пружина, полностью вернет себе исходную форму. В отличие от лучших пружин он будет иметь практически неисчерпаемый ресурс и, имея форму прямолинейной струны, может быть сверхупруго деформирован на 7–8 % относительной длины, запасая в десятки раз большую, чем традиционная пружина, энергию.

Наиболее известным материалом с памятью формы является никелид титана — интерметаллид состава, близкого к эквивалентному. Он обладает высоким коэффициентом восстановления формы и высоким напряжением восстановления — до 800 МПа. Изделия из NiTi широко используются в качестве соединительных втулок трубопроводов, медицинских стентов, в качестве исполнительных механизмов в устройствах сигнализации и регулировки температур, устройствах автоматического развертывания элементов конструкций и т. д. К настоящему времени разработано более

120 сплавов, обладающих эффектом памяти формы. Это сплавы Au–Cd, Cu–Zn–Al, Fe–Ni, Co–Ni, Cu–Mn и др.

Перечисленные выше эффекты реализуются при изменении температуры. Их общим недостатком является инерционность: нагрев или охлаждение изделий не могут осуществляться мгновенно. Однако если мартенситное превращение реализуется в ферромагнитных материалах, возникает дополнительный параметр, характеризующий состояние системы, — магнитное поле. Это открывает новые возможности для управления формой и размерами ферромагнетиков с памятью формы. Магнитное поле может вызывать прямое и обратное мартенситные превращения, смещать температуры структурных фазовых переходов, влиять на топологию мартенситной фазы.

В сталях высокотемпературная аустенитная гцк-фаза парамагнитна, а низкотемпературная мартенситная оцт-фаза — ферромагнитна. Поэтому магнитное поле оказывает влияние на мартенситное превращение: оно расширяет область стабильности ферромагнитной фазы, сдвигая температуру перехода. Кроме того, причиной изменения температуры мартенситного превращения могут быть магнитострикционные эффекты, приводящие к изменению объема образца. Эти эффекты относительно невелики в сталях вследствие большой величины деформаций при мартенситном превращении и низкого предела упругости фаз, но могут быть очень значительными в ряде других материалов.

Сдвиг температуры мартенситного превращения  $\Delta T$  при изменении магнитного поля от нуля до некоторого значения  $H$  можно оценить с использованием уравнения Кривоглаза — Садовского [51]:

$$\Delta T = \frac{1}{\Delta S} \left[ \Delta M H - \chi (H + H_m) H + B \omega V \frac{\delta \omega}{\delta H} H \right], \quad (4.2)$$

где  $\Delta M$  и  $\Delta S$  — различие между значениями намагниченности и энтропии аустенитной и мартенситной фаз. Первое слагаемое в квадратных скобках непосредственно следует из термодинамических соотношений и представляет собой уравнение

Клапейрона — Клаузиуса для фазового перехода 1-го рода. Чтобы реализовать индуцированное магнитным полем мартенситное превращение, соотношение  $\Delta M/\Delta S$  должно быть велико. Две структурные фазы должны значительно различаться по намагниченности, но обладать близкими значениями энтропии. Во втором слагаемом  $\chi$  — магнитная восприимчивость в сильных магнитных полях (восприимчивость парапроцесса),  $H_m$  — молекулярное поле ферромагнитного аустенита. Это слагаемое отражает изменение намагниченности с ростом напряженности магнитного поля в аустенитной и мартенситной фазах. В третьем слагаемом, отражающем магнитоэстроический вклад в мартенситное превращение,  $\omega$  — магнитоэстроика парапроцесса,  $B$  — модуль все-стороннего сжатия, который определяет дополнительное давление в объеме  $V$  намагниченной фазы. Значительные сдвиги температуры мартенситного превращения в магнитном поле наблюдаются в инварных сплавах Fe–Ni и Fe–Pt [51], сплавах на основе NiMnIn и MnFeNiGe [52].

На рис. 4.2 приведены температурные зависимости намагниченности сплава  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36,6}\text{In}_{13,4}$ , измеренные в магнитных полях 0,05, 2 и 7 Тл при нагреве и охлаждении. Аустенитная фаза в данном сплаве ферромагнитна и обладает температурой Кюри 382 К. При охлаждении ниже 292 К в малом поле намагниченность резко уменьшается в результате мартенситного превращения. Мартенситная фаза обладает антиферромагнитным упорядочением. При нагреве происходит обратное мартенситное превращение с гистерезисом около 10 К. С увеличением магнитного поля температура перехода сдвигается в область низких температур. Изменение магнитного поля  $\Delta H = 7$  Тл приводит к понижению температуры на  $\Delta T = 30$  К. Очевидно, что при фиксированных температурах в интервале 260–290 К приложение магнитного поля будет индуцировать мартенситное превращение.

Кривые намагничивания  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36,6}\text{In}_{13,4}$  при нескольких температурах показаны на рис. 4.3, а. При 270 и 290 К кривые имеют метамагнитный характер, соответствующий фазовому переходу 1-го рода из антиферромагнитной мартенситной



в ферромагнитную аустенитную фазы. Эксперименты на близких по составу соединениях в импульсных магнитных полях длительностью 8 мс показали, что гистерезис перехода практически не зависит от скорости изменения магнитного поля. Следовательно, мартенситное превращение протекает чрезвычайно быстро — по крайней мере, за доли микросекунды.

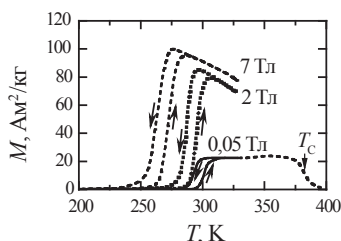


Рис. 4.2. Температурные зависимости удельной намагниченности сплава  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.6}\text{In}_{13.4}$  в различных магнитных полях [52]

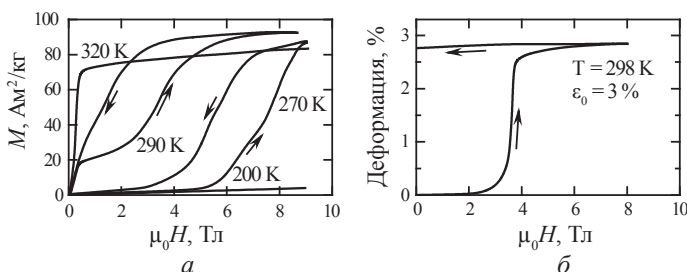


Рис. 4.3. Кривые намагничивания  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.6}\text{In}_{13.4}$  при различных температурах (а) и восстановление размера предварительно деформированного образца в магнитном поле при 298 К (б)

Объемы элементарных ячеек аустенитной и мартенситной фаз отличаются на  $\sim 6\%$ . Поэтому мартенситное превращение сопровождается изменением линейных размеров образца. Если к образцу в мартенситной фазе (при комнатной температуре) приложить сжимающую нагрузку, в нем возникает сильная остаточная деформация  $\varepsilon = 3\%$  вследствие перераспределения ориентаций

зерен мартенситной фазы. Приложение магнитного поля вдоль направления остаточной деформации до значения 3,6 Тл вызывает обратное мартенситное превращение, которое сопровождается исчезновением остаточной деформации (рис. 4.3, б). Авторы работы [52] назвали наблюдаемое изменение размеров образца под действием магнитного поля метамагнитным эффектом памяти формы. Для практического применения важно, что эффект может быть реализован на поликристаллических образцах и в процессе формоизменения достигается значительное усилие (более 100 МПа), позволяющее совершать полезную работу.

Ферромагнитные сплавы с памятью формы позволяют получать гигантские деформации в магнитном поле за счет перестройки мартенситной структуры [53]. Этот эффект наиболее ярко проявляется в сплавах Гейслера на основе  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  с кубической аустенитной и тетрагональной мартенситной фазами. В сплаве, охлажденном ниже температуры мартенситного превращения, возникает структура мартенситных доменов различной ориентации, в которых из-за магнитной анизотропии направление магнитных моментов совпадает с направлением тетрагональной деформации. Механизм перестройки мартенситных доменов магнитным полем схематически показан на рис. 4.4.

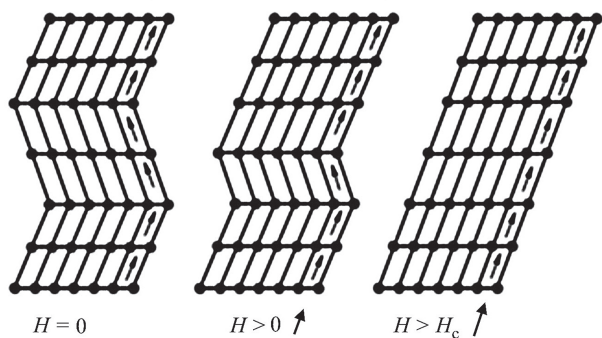


Рис. 4.4. Перераспределение мартенситных доменов в сплавах  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  под действием магнитного поля

Магнитное поле  $H$  приводит к росту мартенситных вариантов, магнитный момент которых совпадает с направлением приложенного поля. Это сопровождается изменением формы образца. При некотором критическом значении магнитного поля  $H_c$  в кристалле остаются лишь ориентировки мартенсита с магнитными моментами, параллельными приложенному полю.

Максимальное значение деформации, вызванной перераспределением мартенситных доменов, определяется искажением решетки при мартенситном переходе,  $1 - c/a$ , где  $a$  и  $c$  — параметры решетки тетрагональной мартенситной фазы. Для сплавов на основе  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  типичное значение  $c/a$  составляет 0,94. Поэтому индуцированная магнитным полем деформация в этих сплавах может достигать 6 %. Чтобы получить максимальную деформацию, образцы обычно помещают в подмагничивающее поле или подвергают одноосной деформации. В этом случае магнитодеформацию величиной до 6 % удастся наблюдать экспериментально на монокристаллах (рис. 4.5). При этом намагничивающее поле не превышает 10 кЭ [54].

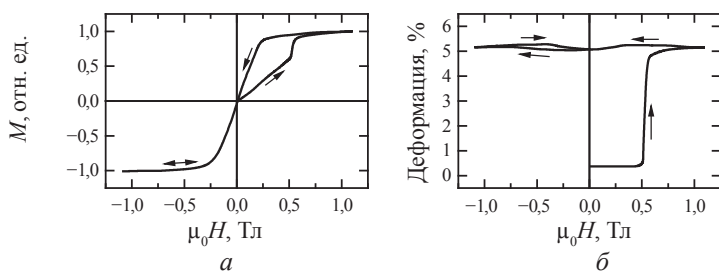


Рис. 4.5. Намагниченность (а) и деформация (б) как функции приложенного поля.

Образец на основе  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  был предварительно подвергнут одноосному механическому нагружению перпендикулярно приложенному полю [54]

Высокой подвижности границ мартенситных доменов благоприятствует низкий упругий модуль и достаточно высокая константа одноосной магнитокристаллической анизотропии

мартенситной фазы  $K_u \approx 2 \times 10^5$  Дж/м<sup>3</sup>. Процесс индуцированного магнитным полем смещения границ мартенситных доменов полностью происходит за время порядка 250 мкс, что позволяет использовать импульсные системы намагничивания либо системы переменного поля с частотой до 2 кГц.

## **4.2. Магнитокалорический эффект в окрестности магнитных фазовых переходов**

Магнитотепловые свойства соединений в области фазовых переходов являются предметом интенсивных исследований. Это связано как с изучением термодинамики фазовых переходов в магнитных веществах, так и с поиском новых рабочих материалов для магнитных холодильников. Устройства магнитного охлаждения имеют более высокий КПД по сравнению с традиционными компрессорными системами, работают бесшумно и являются экологически более безопасными. Активно развиваются также и другие области использования материалов с большим магнитокалорическим эффектом — гипертермия раковых опухолей и адресная доставка лекарственных препаратов к больному органу.

Магнитокалорический эффект количественно характеризуется двумя основными параметрами — изотермическим изменением магнитной энтропии  $\Delta S_M$  или адиабатическим изменением температуры  $\Delta T_{ad}$  при изменении напряженности магнитного поля, действующего на образец. Один из возможных прямых методов измерения этих величин включает экспериментальное определение температурных зависимостей полной энтропии для двух значений магнитного поля (например, для  $H = 0$  и  $H = H_m$ ). Как схематически показано на рис. 4.6, величина  $\Delta S_M$  соответствует вертикальному отрезку между кривыми  $S(T)$ , измеренными в различных магнитных полях, а величина  $\Delta T_{ad}$  — горизонтальному участку. На практике зависимости  $S(T)$  для разных магнитных полей строят достаточно редко. Для этого необходимо измерить

теплоемкость в магнитном поле и без поля и выполнить интегрирование в соответствии с формулой

$$\Delta S_M(T, H_m) = \mu_0 \int_0^T \frac{C(t, H_m) - C(t, 0)}{t} dt. \quad (4.3)$$

Адиабатическое изменение температуры  $\Delta T_{ad}$ , как правило, измеряют с помощью калориметра, регистрируя температуру образца до и после изменения магнитного поля. Изотермическое изменение магнитной энтропии  $\Delta S_M$  обычно определяют косвенными методами.

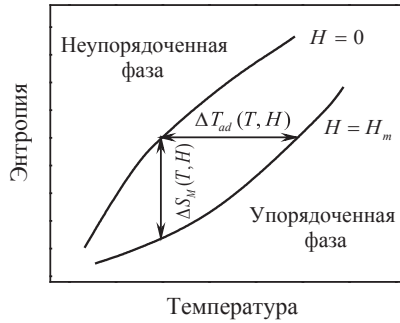


Рис. 4.6. Температурные зависимости полной энтропии, измеренные в магнитных полях  $H=0$  и  $H=H_m$ .

Вертикальный и горизонтальный отрезки характеризуют величины  $\Delta S_M$  и  $\Delta T_{ad}$

В соответствии с термодинамическим соотношением Максвелла для фазовых переходов 2-го рода

$$\left( \frac{\partial S}{\partial B} \right)_T = \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_B, \quad (4.4)$$

где  $B = \mu_0 H$  — индукция магнитного поля. Отсюда магнитный вклад в энтропию равен

$$\Delta S_M(T, H_m) = \mu_0 \int_0^{H_m} \left( \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH. \quad (4.5)$$

Величины  $\Delta T_{ad}$  и  $\Delta S_M$  связаны следующим соотношением:

$$\Delta T_{ad}(T, H) = \frac{T}{C(T, H)} \Delta S_M. \quad (4.6)$$

Отсюда, подставляя (4.5) в (4.6), получим

$$\Delta T_{ad}(T, H_m) = \mu_0 \int_0^{H_m} \frac{T}{C(T, H)} \left( \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH. \quad (4.7)$$

Видно, что адиабатическое изменение температуры велико, когда теплоемкость мала. В твердых телах теплоемкость уменьшается при понижении температуры. Поэтому первое широкое применение магнитокалорического эффекта было связано с получением низких и сверхнизких температур. П. Дебай в 1926 г. показал, что охлаждение до температур ниже 0,5 К может быть произведено путем адиабатического размагничивания парамагнитных солей переходных металлов. Сегодня этот метод позволяет достигать сверхнизких температур порядка  $10^{-4}$  К.

В области комнатных температур теплоемкость слабо зависит от температуры, и в соответствии с законом Дюлонга и Пти, теплоемкость при постоянном объеме стремится к постоянной величине  $C_v \approx 3R \approx 25$  Дж/(моль · К). С учетом этого из формул (4.5) и (4.7) следует что большой магнитокалорический эффект следует ожидать в тех материалах, для которых намагниченность резко изменяется с изменением температуры. В ферромагнетиках наибольшая величина  $\partial M / \partial T$  наблюдается вблизи температуры Кюри.

В случае магнитных фазовых переходов 1-го рода соотношения (4.5) и (4.7), строго говоря, нельзя использовать, поскольку производная  $\partial M / \partial T$  терпит разрыв. Термодинамические оценки могут быть корректно проведены с применением уравнения Клапейрона — Клаузиуса:

$$-\left( \frac{dH}{dT} \right)_{eq} = \left( \frac{\Delta S}{\Delta M} \right)_T. \quad (4.8)$$

Здесь производная в левой части равенства соответствует равновесным условиям, когда свободные энергии двух фаз равны между собой. Магнитокалорический эффект при фазовом переходе 1-го рода тем больше, чем больше различие намагниченности двух фаз и чем сильнее критическое поле фазового перехода изменяется с изменением температуры. Соотношение (4.8) можно применять только в том случае, когда приложенное магнитное поле оказывается достаточно сильным, чтобы полностью осуществить магнитный фазовый переход.

В реальных материалах любой магнитный фазовый переход 1-го рода происходит в некотором интервале магнитных полей и температур вследствие флуктуации состава сплава, дефектности и других параметров. Использование соотношения (4.5) в случае фазовых переходов 1-го рода для неоднородных систем зачастую дает очень близкие результаты к тем значениям, которые могут быть получены из уравнения Клапейрона — Клаузиуса (4.8), особенно если в процессе измерений намагниченности приняты меры для компенсации гистерезисных явлений, сопровождающих фазовые переходы 1-го рода [55].

В настоящее время разработаны десятки сплавов и соединений, демонстрирующих большой магнитокалорический эффект вблизи комнатной температуры. Подробные данные по различным материалам, сравнительный анализ их достоинств и недостатков можно найти в обзорных работах [56–58].

Для целей магнитного охлаждения вблизи комнатных температур наиболее часто используется металлический гадолиний. Это ферромагнетик с температурой Кюри 293 К, достаточно большим магнитным моментом и малой магнитной анизотропией. Переход порядок — беспорядок в Gd является фазовым переходом 2-го рода и протекает безгистерезисно. При изменении магнитного поля на  $\mu_0 \Delta H = 2$  Тл адиабатическое изменение температуры составляет  $\Delta T_{ad} = 6$  К, а изотермическое изменение энтропии  $\Delta S_M = -5$  Дж/(кг · К) при  $T = T_C$ . Все другие известные ферромагнетики с фазовым переходом 2-го рода в парамагнитное состояние вблизи комнатной температуры уступают гадолинию по этим

параметрам. Однако в случае фазового перехода 1-го рода для ряда соединений магнитокалорический эффект оказывается существенно больше, чем в Gd. Рассмотрим несколько примеров таких соединений, для которых температурные зависимости изотермического изменения энтропии показаны на рис. 4.7.

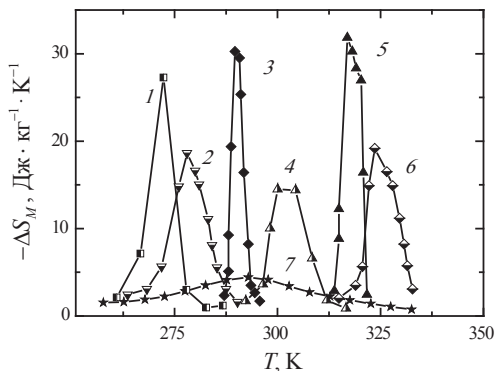


Рис. 4.7. Изотермическое изменение магнитной энтропии при изменении магнитного поля на  $\mu_0 \Delta H = 2$  Тл вблизи фазового перехода в различных соединениях [57]:

1 —  $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ ; 2 —  $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}\text{H}_{1.0}$ ; 3 —  $\text{MnAs}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ ; 4 —  $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$ ;  
5 —  $\text{MnAs}$ ; 6 —  $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}\text{H}_{1.5}$ ; 7 —  $\text{Gd}$

В конце 90-х гг. прошлого века большой магнитокалорический эффект был обнаружен в соединениях  $\text{Gd}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_4$  ( $0,3 \leq x \leq 0,5$ ). При низких температурах эти соединения имеют орторомбическую структуру и являются ферромагнетиками. С ростом температуры в них происходит структурный фазовый переход мартенситного типа в моноклинную структуру и соединения становятся парамагнетиками. В процессе структурного перехода отдельные структурные блоки сдвигаются друг относительно друга на величину  $\sim 0,5 \text{ \AA}$ , в результате чего происходит резкое изменение энергии ковалентных связей Si–Ge и объем решетки увеличивается на 0,4 %. При температурах  $\sim 270 \text{ К}$  структурный переход может быть реализован в относительно небольших магнитных полях, и в узком температурном интервале изотермическое изменение



энтропии  $\Delta S_M$  достигает  $-27$  Дж/(кг · К). Аналогичные по своей природе структурные фазовые переходы, сопровождающиеся изменением магнитного упорядочения и большим магнитокалорическим эффектом, наблюдаются в системах типа  $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  и  $\text{MnNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ . Во всех этих соединениях магнитная и структурная подсистемы тесно связаны между собой. Магнитокалорический эффект оказывается гигантским только в том случае, когда температура структурного перехода совпадает с температурой магнитного упорядочения. Общим недостатком таких соединений является наличие значительного гистерезиса перехода, что приводит к дополнительным потерям в магнитотепловых устройствах.

Магнитные фазовые переходы 1-го рода, обусловленные зонным метамагнетизмом подсистемы  $3d$ -электронов, характеризуются относительно небольшим гистерезисом. Для низкотемпературных применений интерес представляют фазы Лавеса  $R\text{Co}_2$ , где  $R$  — Dy, Ho, Er или их смесь. Более высокие температуры перехода характерны для соединений на основе  $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ . Эти соединения кристаллизуются в кубическую структуру типа  $\text{NaZn}_{13}$ . Соединения стабильны в узкой области концентрации кремния, для  $x = 0,12$  переход из ферромагнитной в парамагнитную фазу при  $T = 210$  К является фазовым переходом 1-го рода и сопровождается магнитокалорическим эффектом  $\Delta S_M = -25$  Дж/(кг · К). Температуру перехода удастся увеличить вплоть до комнатной путем частичного замещения железа на кобальт либо путем введения водорода в междоузлия решетки.

Соединения на основе  $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$  привлекательны и с точки зрения стоимости основных компонентов, поскольку лантан является одним из наиболее дешевых редкоземельных элементов. К недостаткам данных соединений следует отнести сложность приготовления однофазных и однородных образцов методами обычной плавки. Зачастую для достижения однородного состояния используют быструю закалку расплава разливкой на вращающийся барабан с последующим отжигом полученных лент.

Одним из преимуществ магнитокалорических установок является возможность организовать цикл, максимально близкий к идеальному циклу Карно. Рассмотрим цикл магнитного охлаждения, приведенный на рис. 4.8, на примере парамагнетика с хаотически ориентированными магнитными моментами (исходное состояние — точка 0).

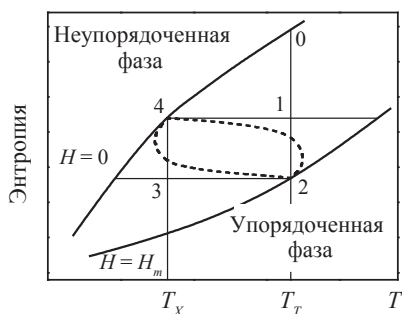


Рис. 4.8. Цикл Карно устройства  
на основе магнитокалорического эффекта.

Контур 0–1–2–3–4–1 характеризует идеальный цикл Карно,  
штриховая линия — реальный цикл

Приложение магнитного поля заставляет магнитные моменты ориентироваться к направлению поля. Магнитная энтропия при этом понижается, энергия от магнитной подсистемы передается решетке и отводится от рабочего тела к теплому источнику, находящемуся при температуре  $T_T$ . Так реализуется процесс изотермического намагничивания 0–1–2. При выключении магнитного поля происходит процесс адиабатического размагничивания — разориентация магнитных моментов, сопровождающаяся уменьшением температуры. При достижении точки 3 теплота от холодного источника (объекта, который требуется охладить), имеющего температуру  $T_X$ , подводится к рабочему телу, тем самым осуществляется процесс изотермического размагничивания 3–4. Когда магнитное поле станет равным нулю (точка 4), магнитное поле вновь увеличивают и осуществляется процесс адиабатического намагничивания 4–1,

который происходит до достижения рабочим телом температуры  $T_f$ . Далее цикл повторяется.

Цикл 1–2–3–4–1 является идеальным циклом Карно, который в реальных условиях осуществить практически невозможно, так как из-за притоков теплоты процессы размагничивания (2–3) и намагничивания (4–1) будут протекать с повышением и понижением энтропии соответственно, а процессы подвода (3–4) и отвода (1–2) теплоты невозможно осуществить без наличия конечной разности температур рабочего тела и теплого или холодного источника. Поэтому реальный цикл работы магнитного холодильника протекает по сложной криволинейной фигуре, показанной пунктиром на рис. 4.8.

Помимо цикла Карно магнитотепловые установки могут работать по другим циклам, наиболее близким к идеальным: Брайтона, Эриксона, Стирлинга и др. Вследствие высокой плотности магнитного материала эффективность теплового цикла в магнитных рефрижераторах оказывается значительно выше, чем в традиционных холодильниках с газовыми компрессорами. Так, КПД магнитокалорической установки с использованием гадолиния в качестве рабочего тела достигает 60 %, в то время как лучшие компрессорные холодильники имеют КПД только 40 %.

### **4.3. Магнитные фазовые переходы, сопровожающиеся изменением электронной структуры и электропроводности**

В последние десятилетия активно разрабатываются устройства, в которых используется комбинация магнетизма и электроники. Одним из основных эффектов, который обеспечивает прогресс в этой области, является эффект магнитосопротивления — относительное изменение электросопротивления при изменении магнитного поля:

$$\delta_H = \frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(H)}. \quad (4.9)$$

Эффект магнитосопротивления в нормальных металлах связан с тем, что в магнитном поле на движущиеся заряды действует сила Лоренца, которая закручивает и удлинняет траектории носителей заряда в плоскости, перпендикулярной магнитному полю. Типичная величина магнитосопротивления составляет 0,7 % для железа и 1,5 % для никеля в поле 10 кЭ при комнатной температуре.

### 4.3.1. Гигантское магнитосопротивление

В тонких металлических пленках, состоящих из чередующихся ферромагнитных и проводящих немагнитных слоев, в 1988 г. был обнаружен эффект гигантского магнитосопротивления при изменении под действием приложенного магнитного поля взаимной ориентации намагниченностей соседних слоев. За открытие гигантского магнитосопротивления физики Альбер Ферт и Петер Грюнберг были удостоены Нобелевской премии по физике 2007 г. Объяснение данного эффекта связано с понятием спин-зависимого рассеяния электронов [59].

Электрическое сопротивление образца зависит от многих факторов, среди которых в магнитоупорядоченных материалах существенную роль играет рассеяние электронов на магнитной подрешетке кристалла. Рассеяние зависит от ориентации спина электрона по отношению к магнитным моментам атомов. Предполагается, что электроны проводимости минимально взаимодействуют с атомами, чей магнитный момент имеет параллельное их спину направление, и максимально, если они антипараллельны. Взаимодействие также будет сильным в парамагнитном состоянии, в котором магнитные моменты атомов направлены хаотически, без выделенного направления намагниченности.

В ферромагнетиках  $d$ -зона является расщепленной, она содержит различное количество электронов со спинами, направленными «вверх» и «вниз». Это является причиной различия в плотности электронных состояний на уровне Ферми для спинов, направленных в противоположные стороны. Поляризованные  $3d$ -электроны

с энергией вблизи энергии Ферми принимают участие в процессах проводимости наряду с валентными электронами s- и p-типа.

Рассмотрим мультислойную структуру, состоящую из ферромагнитных слоев железа, разделенных прослойками хрома, которые обеспечивают слабое отрицательное обменное взаимодействие между ферромагнитными слоями и формирование антиферромагнитной слоистой структуры (рис. 4.9).

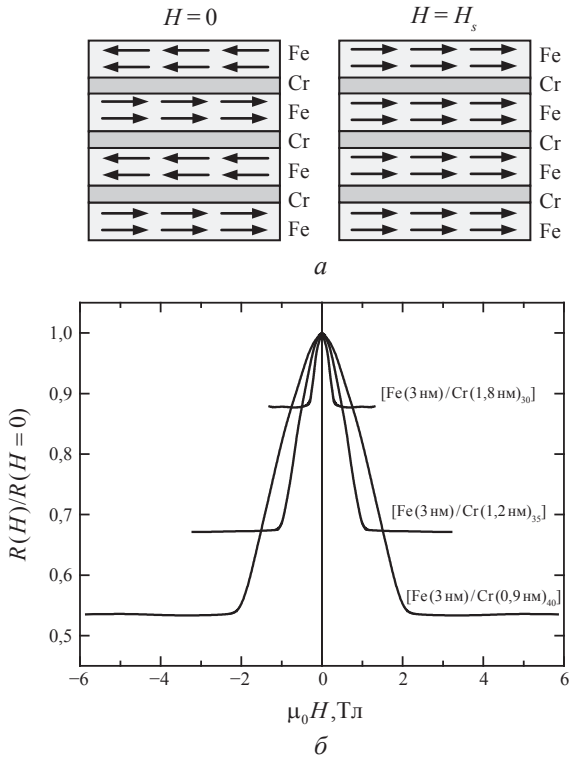


Рис. 4.9. Схема изменения ориентации магнитных моментов при приложении магнитного поля (а) и магнитосопротивление (б) мультислойной структуры Fe/Cr

При прохождении поляризованных электронов через антиферромагнитную структуру рассеяние электронов со спинами «вверх» и «вниз» в целом одинаково. Если в структуре с приложением

магнитного поля происходит метамагнитный переход и все спины на узлах приобретают ориентацию «вверх», то поляризованные  $3d$ -электроны со спином «вверх» начинают рассеиваться слабо, а рассеяние электронов со спином «вниз» усиливается. Поскольку число таких электронов различно, электросопротивление образца в целом изменяется. Наибольший эффект  $\delta \approx 100\%$  достигается в многослойных структурах при толщине ферромагнитных слоев и немагнитных прослоек, сравнимой с длиной свободного пробега спин-поляризованных электронов (порядка 1 нм).

#### **4.3.2. Механизмы колоссального магнитосопротивления**

В магнитных полупроводниках с ростом магнитного поля экспериментально удается наблюдать изменение электросопротивления на несколько порядков величины. Этот эффект получил название колоссального электросопротивления, и его механизмы коренным образом отличаются от спин-зависимого рассеяния поляризованных электронов, характерного для материалов с гигантским магнитосопротивлением. Все они связаны с изменением степени локализации носителей тока в твердом теле.

На рис. 4.10 схематически показаны положения валентной зоны и зоны проводимости в металлах, полупроводниках и диэлектриках. К веществам, плохо проводящим электрический ток, относят диэлектрики. Согласно зонной теории твердого тела в диэлектрике при температуре абсолютного нуля все низколежащие энергетические зоны полностью заполнены электронами, а все высоколежащие зоны пусты и отделены от низколежащих состояний энергетической щелью (запрещенной зоной). Магнитное поле практически не оказывает влияния на такую зонную структуру. В нормальных металлах валентная зона и зона проводимости перекрываются, что обеспечивает высокую подвижность носителей заряда и соответственно малое электросопротивление. В полупроводниках запрещенная зона очень узкая. Существует ряд случаев, когда локализация носителей заряда не только

определяется особенностями зонной структуры, но и сильно зависит от величины приложенного магнитного поля и температуры. Такие случаи рассмотрены в моделях Мотта, Андерсона, Кондо.

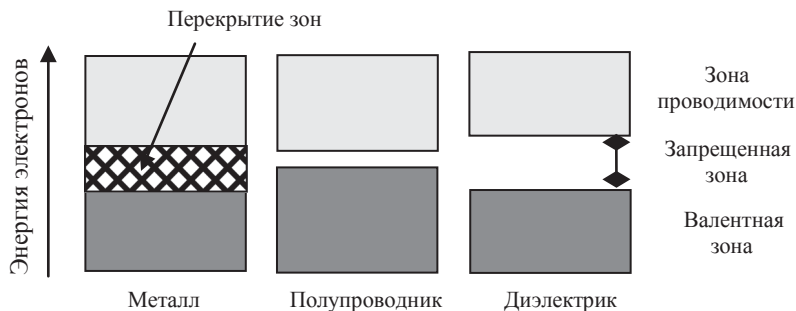


Рис. 4.10. Схематическое расположение валентной зоны и зоны проводимости в металлах, полупроводниках и диэлектриках

Моттовские диэлектрики (диэлектрики Мотта — Хаббарда) — кристаллы с сильным межэлектронным взаимодействием. Зона может быть заполнена электронами частично, как в металлах, однако движению электронов, необходимому для переноса заряда, препятствуют другие электроны, находящиеся на соседних атомах. В результате электростатического отталкивания электроны соседних атомов локализуют каждый электрон на своем атоме и делают вещество диэлектриком. Диэлектрическое состояние реализуется, если характерная энергия межэлектронного (кулоновского) взаимодействия  $U = e^2/\kappa r$  (где  $\kappa$  — диэлектрическая проницаемость;  $r$  — среднее расстояние между электронами) превышает среднюю кинетическую энергию электронов, мерой которой является ширина разрешенной зоны  $W = \hbar^2/mr^2$  ( $m$  — эффективная масса электрона). При  $U < W$  пригодна простая зонная диаграмма твердого тела. Если  $U > W$ , то ситуация радикально изменяется.

Моттовский переход металл — диэлектрик происходит в системе, когда радиус экранирования электрического поля становится сравнимым с боровским радиусом  $a_B = \hbar^2/me^2$ . При этом

концентрация электронов (или концентрация доноров — примесных центров в непроводящей матрице)  $n$  понижается до значения, при котором выполняется условие  $n^{1/3}a_B \approx 0,25$  [60]. При меньшей концентрации в электронейтральной системе электроны и дырки образуют связанные состояния (экситоны) и вещество, лишенное носителей заряда, оказывается непроводящим — диэлектриком. При большей концентрации электронов экранировка кулоновского взаимодействия приводит к исчезновению связанных состояний и вещество имеет металлическую проводимость.

С точки зрения структуры электронных зон для объяснения перехода Мотта обычно используется следующий подход [60]. Рассмотрим систему с очень низкой концентрацией примесных центров  $n \rightarrow 0$ . Пусть энергия электрона на примесном центре равна  $E_0$ . В соответствии с принципом Паули на этом уровне можно разместить два электрона с разными спинами. Но, чтобы разместить второй электрон, необходимо преодолеть электростатическое отталкивание. Поэтому энергия второго электрона будет выше на величину  $U \approx e^2/\kappa a_B$ . При увеличении концентрации  $n$  примесных центров из-за перекрытия волновых функций уровни электронов размываются в минизоны (рис. 4.11), каждая из которых содержит  $nV$  уровней (где  $V$  — объем).

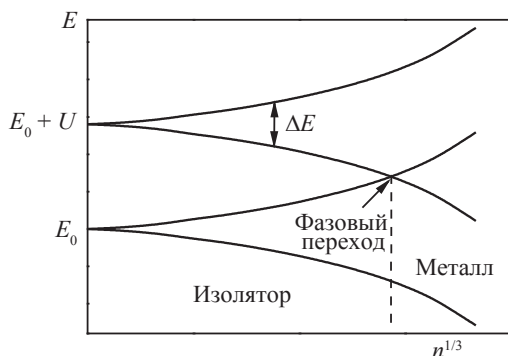


Рис. 4.11. Зависимости энергии электронов на примесных центрах от их концентрации в модели Мотта — Хаббарда



Поскольку концентрация электронов также равна  $n$ , то все уровни в нижней минизоне заполнены, а в верхней — пустые, и, пока существует энергетическая щель между минизонами, вещество является изолятором. Ширина минизон  $\Delta E$  увеличивается с ростом концентрации примесных центров:

$$\Delta E \approx 2E_0 \exp\left(\frac{-1}{a_B n^{1/3}}\right). \quad (4.10)$$

Верхняя и нижняя минизоны сомкнутся при  $\Delta E = U$ , и в материале возникнет металлическая проводимость.

К моттовским диэлектрикам относятся оксиды переходных металлов NiO, CoO,  $V_2O_3$ , а также ряд сложных оксидов. В результате перехода проводимость материала может изменяться на несколько порядков. Например, в оксиде ванадия  $V_2O_3$  она изменяется приблизительно в  $10^7$  раз. Если переход металл — диэлектрик имеет характер моттовского, то он обычно тесно связан с изменением магнитных свойств вещества, так как локализованные электроны обладают локализованным магнитным моментом. Поэтому моттовские диэлектрики обычно имеют магнитное упорядочение, чаще всего антиферромагнитное.

В неупорядоченных системах (неупорядоченные сплавы, сильнолегированные полупроводники, аморфные вещества) состояние электрона, движущегося в случайном потенциале, может оказаться локализованным в пространстве, несмотря на то, что его энергетический спектр непрерывен. Этот эффект называют андерсоновской локализацией. Представим энергетическую структуру кристалла в виде трехмерной периодической решетки потенциальных ям. Возможны два варианта беспорядка. В первом случае соответствующие атомам потенциальные ямы располагаются в узлах правильной решетки, но имеют разную глубину (вертикальный беспорядок). Другой вариант беспорядка: потенциальные ямы одинаковы по глубине, но располагаются в пространстве случайным образом вследствие случайного расположения атомов (горизонтальный беспорядок).

Рассмотрим более подробно первый случай, когда потенциальные ямы находятся на одинаковых расстояниях друг от друга, но энергетический уровень основного состояния электрона на всех узлах разный (рис. 4.12). Пусть  $N$  — концентрация узлов в решетке. Обозначим через  $\epsilon_j$  отклонение уровня энергии электрона от среднего значения на узле  $j$ . Эти энергии считаются случайными величинами, а вероятность того, что некоторый узел имеет заданную энергию, не зависит от энергии прочих узлов (т. е. корреляция отсутствует). Будем считать, что энергии  $\epsilon_j$  распределены равномерно в некотором интервале  $W$ . Функция распределения имеет вид

$$\frac{\partial N}{\partial \epsilon} = \begin{cases} N/W, & |\epsilon| < W/2, \\ 0, & |\epsilon| > W/2. \end{cases} \quad (4.11)$$

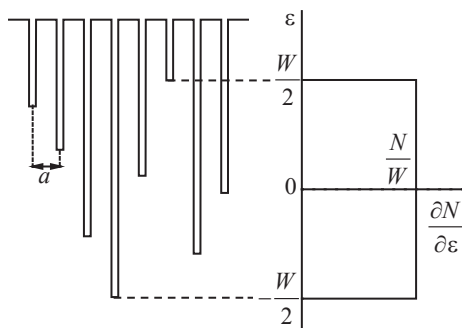


Рис. 4.12. Модель Андерсона периодически расположенных потенциальных ям разной глубины

Волновые функции электронов, локализованных на соседних узлах, частично перекрываются. Если расстояние между соседними узлами  $r_{ij}$  значительно превышает боровский радиус, то интеграл перекрытия  $J$  мал и определяется выражением

$$J = A \cdot \exp\left(\frac{-r_{ij}}{a_B}\right), \quad (4.12)$$

где  $A$  — численный множитель с размерностью энергии.

Модель содержит один безразмерный параметр  $J/W$ . При достаточно малых значениях  $J/W$  (малом интеграле перекрытия либо большом различии в глубине потенциальных ям) все состояния остаются локализованными. Существует критическое значение  $(J/W)_{\text{кр}}$ , при котором в центре зоны при  $\varepsilon = 0$  появляются делокализованные состояния и происходит переход Андерсона диэлектрик — металл. Альтернативный вариант перехода Андерсона возникает в системе, в которой уже существуют делокализованные и локализованные состояния, между которыми имеется резкая граница — порог подвижности. Если каким-то образом изменять заполнение зоны электронами, то будет изменяться и положение уровня Ферми. Уровень Ферми может пересечь границу области локализованных и делокализованных состояний, что приведет к существенным изменениям электронных свойств системы.

Часто бывает очень трудно различить, какой тип перехода, Мотта или Андерсона, характерен для материала. Переход Мотта происходит при изменении электронной концентрации  $n$  в сплаве, что возможно лишь при внесении примесей или отклонении состава от стехиометрии. Поэтому параллельно изменяется и степень беспорядка, которая является причиной перехода Андерсона. Соотношение между переходами Мотта и Андерсона обычно иллюстрируют с помощью фазовой диаграммы, представленной на рис. 4.13. На ней по горизонтальной оси отложена мера беспорядка  $W$ , а по вертикали — концентрация электронов  $n$ . Линия переходов Мотта в этих осях описывается горизонтальной прямой, а линия переходов Андерсона — степенной функцией [60]. Линии пересекаются в точке  $W_0$ . В модели Андерсона существует верхний предел беспорядка  $W_{\text{max}}$  и соответствующей ему концентрации электронов  $n_{\text{max}}$ . В металлах с высокой концентрацией электронов  $n > n_{\text{max}}$  никаким беспорядком не удастся реализовать переход Андерсона.

Соединение EuSe является магнитным полупроводником с температурой Нееля 4,6 К. В небольшом магнитном поле антиферромагнитная структура трансформируется в ферромагнитную,

а в полях 0,1–0,2 Тл — в ферромагнитную [61]. На рис. 4.14 приведены температурные зависимости электросопротивления, измеренные в разных магнитных полях. Видно, что при температурах значительно выше  $T_N$  магнитное поле изменяет сопротивление образца на несколько порядков (максимальное значение магнитосопротивления в поле 15 Тл составляет  $\delta R_H = 10^{11} \%$ ).

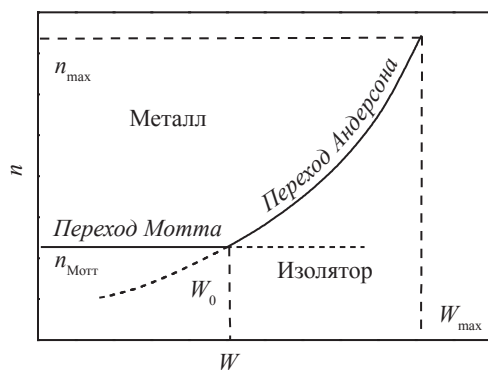


Рис. 4.13. Переходы Мотта и Андерсона на фазовой диаграмме беспорядок ( $W$ ) — концентрация ( $n$ )

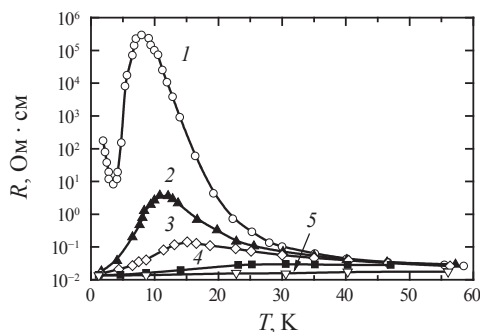


Рис. 4.14. Температурные зависимости электросопротивления EuSe, измеренные в магнитных полях 0 (1); 1 (2); 2 (3); 5,3 (4) и 15 (5) Тл

В манганитах  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ , в которых трехвалентный лантан замещается на двухвалентный элемент А (Ca, Sr), также

наблюдается колоссальное магнитосопротивление в окрестности температуры Кюри [62]. Эти эффекты не могут быть объяснены спин-зависимым рассеянием электронов на магнитных моментах. Одним из возможных вариантов объяснения эффекта колоссального магнитосопротивления выше температуры магнитного упорядочения является андерсоновская локализация носителей заряда на спиновом беспорядке.

Однако все магниторезистивные эффекты в манганитах не могут быть объяснены в рамках одной модели. На рис. 4.15 показана фазовая диаграмма соединений  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ .

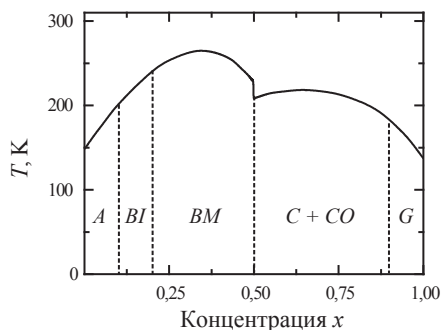


Рис. 4.15. Фазовая диаграмма манганитов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ .

С ростом  $x$  АФ диэлектрик ( $A$ ) испытывает переход в Ф диэлектрик ( $BI$ ), далее в Ф металл ( $BM$ ), АФ диэлектрик с зарядовым упорядочением ( $C+CO$ ) и АФ диэлектрик ( $G$ )

По мере увеличения  $x$  (т. е. с уменьшением электронной концентрации) диэлектрическое состояние ( $A$ ,  $BI$ ) сменяется на ферромагнитное металлическое, а затем снова на антиферромагнитное диэлектрическое. При объяснении фазового перехода в районе концентрации  $x \sim 0,5$  необходимо учесть, что движение носителя заряда (дырка  $\text{Mn}^{4+}$  в  $\text{LaMnO}_3$  или электрон  $\text{Mn}^{3+}$  в  $\text{AMnO}_3$ ) всегда связано с зарядовым обменом между ионами  $\text{Mn}^{4+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$ . Если этот переход происходит в антиферромагнитно упорядоченном кристалле между ближайшими соседями с противоположно

ориентированными спинами, он приводит к конечному состоянию другой мультиплетности, обладающему большей энергией [61]. Поэтому в антиферромагнетике в зоне проводимости появляется щель и электрон может оказаться запертым на узле Mn. В случае ферромагнитного порядка переход носителей между  $Mn^{4+}$  и  $Mn^{3+}$  является резонансным (без потери энергии) и осуществляется в два этапа через ион кислорода. В результате ферромагнетик обладает металлической проводимостью. Такое межионное туннелирование носителя было названо двойным обменом.

Поскольку ферромагнитное упорядочение оказывается более энергетически выгодным для носителей заряда, система стремится к ферромагнитному упорядочению. Но сделать это во всем кристалле можно только при достаточно высокой концентрации носителей. Если концентрация недостаточна, все носители могут собраться в отдельных областях кристалла, формируя ферромагнитные проводящие капли в изолирующей антиферромагнитной матрице [63]. С ростом концентрации носителей объем ферромагнитных капель увеличивается, они соприкасаются друг с другом и возникает перколяционный переход в металлическое состояние. При дальнейшем росте концентрации носителей уже антиферромагнитная фаза формирует изолированные друг от друга капли внутри металлической ферромагнитной матрицы. Модель разделения фаз впервые была предложена Э. Л. Нагаевым. Полагают, что именно эта модель применима для объяснения колоссального магнитосопротивления в EuSe (см. рис. 4.14) в низкотемпературной магнитоупорядоченной области.

В области составов  $x$  от 0,5 до 0,85 манганитов  $La_{1-x}A_xMnO_3$  экспериментально обнаружено, что ионы  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  располагаются упорядоченно в решетке кристалла. Причиной этого является немагнитное взаимодействие между ионами Mn. Взаимодействие между ионами  $Mn^{4+}$  является чисто кулоновским. В отличие от этого взаимодействие между ионами  $Mn^{3+}$  имеет две составляющие — кулоновскую и деформационную. Ян-теллеровский ион  $Mn^{3+}$  стремится деформировать локальное окружение

(идеальный октаэдр) чтобы расщепить заселенные уровни и тем самым понизить энергию системы. Упругие поля соседних ионов перекрываются и определяют вид взаимного упорядочения атомных орбиталей. В результате в образце одновременно реализуется три вида упорядочения: зарядовое упорядочение (чередование ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  вдоль выделенных направлений в кристалле), спиновое упорядочение (антиферромагнитная структура) и орбитальное упорядочение (расположение длинных осей деформированных октаэдров и соответственно орбиталей иона  $\text{Mn}^{3+}$  друг относительно друга). В таком упорядоченном состоянии движение носителей затруднено и вещество является диэлектриком.

Приложение магнитного поля вызывает «плавление» орбитального и зарядового упорядочения. При этом ранее локализованные в упорядоченной фазе носители делокализуются, что приводит к усилению двойного обмена и формированию ферромагнитной структуры. Вблизи концентрационного перехода металл — изолятор в сильных магнитных полях кривая намагничивания имеет метамагнитный характер (рис. 4.16) и изменение намагниченности сопровождается резким изменением электросопротивления [64].

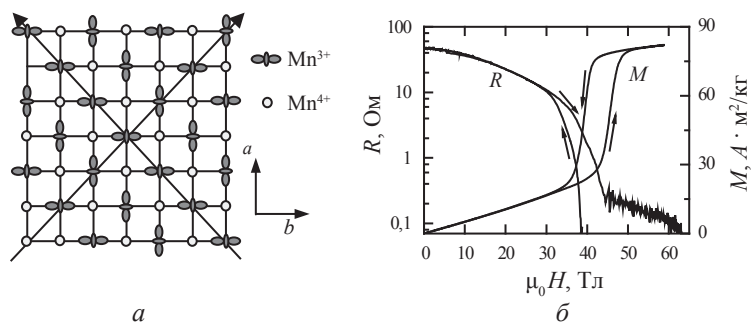


Рис. 4.16. Зарядовое упорядочение в плоскости ( $ab$ ) манганита ( $a$ ); плавление зарядового упорядочения в  $\text{Ca}_{0,88}\text{Ce}_{0,12}\text{MnO}_3$  при температуре 90 К в магнитном поле ( $b$ )

### 4.3.3. Эффект Кондо

В слаболегированных магнитными примесями немагнитных металлических сплавах при низкой температуре наблюдается аномальное изменение электросопротивления с температурой, которое получило название эффекта Кондо [65]. При понижении температуры электросопротивление уменьшается, достигает минимума, а затем, в отличие от нормальных металлов, возрастает. Этот эффект был объяснен  $s$ - $d(f)$  взаимодействием между спинами примеси и электронами проводимости. При высоких температурах это взаимодействие слабое и электроны, двигаясь в кристалле, не испытывают заметного рассеяния на магнитной примеси. При низких температурах вследствие усиления  $s$ - $d(f)$  взаимодействия примесь притягивает к себе электроны проводимости со спинами, направленными противоположно спину атома примеси. В результате образуется полярон Ферми, который начинает влиять на характер рассеяния электронов, и электросопротивление начинает возрастать. Температура, при которой наблюдается минимум сопротивления, называется температурой Кондо  $T_K$ :

$$T_K = \frac{D}{k_B} \exp\left(\frac{-D}{2|J|}\right), \quad (4.13)$$

где  $D$  — ширина энергетической зоны;  $J$  — обменный интеграл. В формуле, выражающей зависимость сопротивления от температуры, появляется дополнительный логарифмический член

$$R(T) = R_0(T) + c \left( \frac{J^2}{D} \right) s(s+1) A \left[ 1 - \frac{2J}{D} \left( \ln \frac{D}{k_B T} \right) \right], \quad (4.14)$$

который и обеспечивает появление минимума электросопротивления при  $T = T_K$ . Здесь  $R_0$  — немагнитный вклад в сопротивление,  $c$  — концентрация примесей,  $s$  — спин примесей,  $A$  — численный параметр.

Необычные свойства рассеяния электронов проводимости на примесных атомах приводят к ярко выраженным аномалиям



магнитных свойств таких сплавов. При низких температурах приложенное магнитное поле способствует разрушению поляронов, и в таких веществах наблюдается гигантское отрицательное магнитосопротивление. Магнитные примеси понижают температуру сверхпроводящего перехода в металлической матрице. При достаточной концентрации может возникать явление возвратной сверхпроводимости: при дальнейшем понижении температуры сплав из сверхпроводящей фазы переходит в нормальную, а затем вновь становится сверхпроводником.

В веществах с сильным отрицательным обменным взаимодействием между электронами проводимости и магнитными примесями последние могут располагаться упорядоченно в узлах кристаллической решетки. Поведение таких кондо-решеток, в формировании которых зачастую участвуют атомы  $f$ -металлов с нестабильной валентностью (Ce, Yb, U), может коренным образом отличаться от свойств обычных кондо-систем. Для описания их свойств обычно используют теории, основанные на следующем подходе [66]. Предполагается, что при низких температурах  $T < T_K$  электроны проводимости с энергией вблизи энергии Ферми регулярно «заскакивают» на  $f$ -оболочку магнитных атомов, что проявляется в увеличении их эффективной массы. Это приводит к образованию в окрестности уровня Ферми узкого пика плотности состояний, который получил название резонанса Абриковского — Сула (рис. 4.17). Ширина резонанса определяется температурой Кондо, а его амплитуда обратно пропорциональна  $T_K$ .

Для формирования решетки Кондо необходимо, чтобы в веществе реализовались значительные локальные кондовские флуктуации спина. Это возможно, если вещество находится в магнитно-неупорядоченном состоянии. Температура Кондо существенно превосходит энергию обменных взаимодействий в таких соединениях, как  $\text{CeAl}_3$ ,  $\text{CeCu}_6$ ,  $\text{UBe}_{13}$ . Они обладают гигантским электронным коэффициентом теплоемкости, усиленным парамагнетизмом Паули. Поскольку эффективная масса электронов в них на 2–3 порядка превосходит массу свободных электронов, такие кондо-решетки называются системами с тяжелыми фермионами.

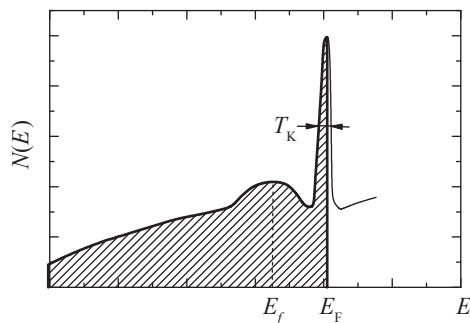


Рис. 4.17. Плотность электронных состояний  $N(E)$  в решетках Кондо:

$E_f$  — энергия  $f$ -электронов;  $E_F$  — энергия Ферми

С нестабильностью валентности ионов  $f$ -элементов связаны фазовые переходы 1-го рода в ряде соединений. Наиболее известный из них  $\alpha$ – $\gamma$  переход в металлическом церии под давлением. Обе фазы имеют гцк-структуру. В  $\gamma$ -фазе ионы церия трехвалентны. Приложение внешнего давления приводит к переходу в  $\alpha$ -фазу, имеющую на 15 % уменьшенный объем решетки. Валентность церия в  $\alpha$ -фазе составляет 3,67. В соответствии с моделью кондо-коллапса решетки [67] наиболее вероятной причиной такого изоструктурного фазового перехода 1-го рода является резкое увеличение кондо-экранирования магнитных моментов  $4f$ -электронов церия.

Уникальным примером кондо-системы с изоструктурным фазовым переходом 1-го рода является соединение  $\text{YbInCu}_4$ . При высокой температуре иттербий является трехвалентным и магнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри — Вейсса с небольшой отрицательной парамагнитной температурой Кюри и эффективным моментом, близким к таковому для свободного иона  $\text{Yb}^{3+}$ . При температуре  $T_v \sim 40$  К происходит фазовый переход 1-го рода, валентность Yb уменьшается всего лишь на 0,1, но все физические свойства очень сильно изменяются. В узком температурном интервале восприимчивость и электросопротивление уменьшаются практически на порядок, и формируется ферми-жидкостное состояние [68]. Уменьшение валентности Yb

при переходе сопровождается аномалией теплового расширения (рис. 4.18): линейные размеры образца в узком температурном интервале увеличиваются на 0,15 % [69]. Считается, что такое состояние формируется вследствие когерентного эффекта Кондо, что предполагает очень высокую температуру Кондо  $\sim 450$  К в низкотемпературной фазе. При этом коэффициент гибридизации между электронами проводимости и  $4f$ -электронами увеличивается в пять раз.

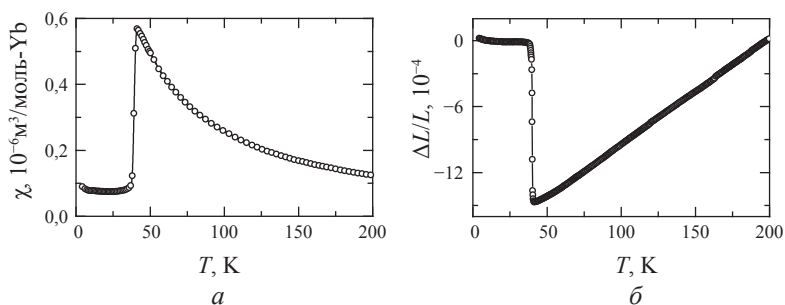


Рис. 4.18. Температурная зависимость молярной восприимчивости (а) и кривая теплового расширения (б) образца  $\text{YbInCu}_4$

Низкотемпературное состояние  $\text{YbInCu}_4$  может быть дестабилизировано приложением сильного магнитного поля, в котором зеемановская энергия превосходит энергию, связанную с переходом ( $k_B T_v$ ). При 4 К в магнитном поле  $\sim 31$  Тл происходит индуцированный полем фазовый переход метамгнитного типа с изменением валентности и магнитный момент резко возрастает (рис. 4.19). Поскольку изменение валентности сопровождается изменением объема решетки, возникает сильная магнитострикционная деформация [69].

Магнитный ион  $\text{Yb}^{3+}$  взаимодействует с кристаллическим полем решетки. Модель кристаллического поля для случая локализованных состояний  $\text{Yb}^{3+}$  позволяет хорошо описать магнитную анизотропию и анизотропную магнитострикцию в высокотемпературной фазе [70].

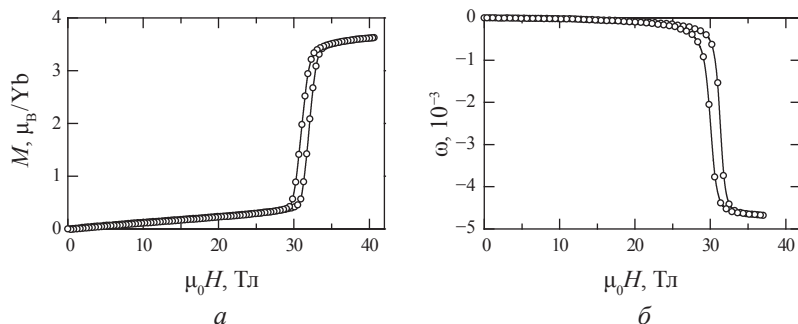


Рис. 4.19. Кривые намагничивания (а) и объемной магнитострикции (б) образца YbInCu<sub>4</sub> при 4,2 К

Тип магнитной анизотропии, а также константа анизотропной магнитоупругой связи не изменяются при переходе в низкотемпературную фазу с сильной гибридизацией. По-видимому, несмотря на существенную делокализацию  $4f$ -электронных состояний Yb при низкой температуре, они сохраняют значительный спиновый и орбитальный моменты, не сильно отличающиеся от соответствующих величин для случая свободного Yb<sup>3+</sup> иона.

## **5. МАГНИТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУРАХ И НАНОКЛАСТЕРАХ**

На формирование магнитных свойств материалов решающее влияние оказывают размерность и топология магнитной подсистемы. Так, в аморфных материалах с неупорядоченным расположением атомов невозможно реализовать коллинеарный антиферромагнитный порядок. Нарушение магнитного порядка может возникать вследствие конкуренции обменных взаимодействий и магнитной анизотропии. Магнетизм является квантовым кооперативным явлением. Поэтому наиболее ярко квантовые особенности проявляются в магнитных системах пониженной размерности.

Размерность магнитной структуры в кристаллической системе — это число независимых направлений в пространстве, вдоль которых наблюдается периодичность ориентации магнитного момента. Такое определение в значительной степени условно. Исходя только из расположения магнитных ионов в кристалле, говорить о размерности трудно. Так, примером 0-мерной системы является изолированный ион переходного металла, обладающий магнитным моментом. Но в качестве 0-мерной системы может также рассматриваться совокупность таких ионов, регулярным образом повторяющихся в кристалле, при высоких температурах, когда взаимодействием между ними можно пренебречь. С понижением температуры, когда обменное взаимодействие начинает играть заметную роль, эти ионы способны сформировать сначала магнитные кластеры, а затем трехмерное магнитное состояние. Если ионы, подчиняясь мотивам кристаллической решетки, образуют удаленные друг от друга невзаимодействующие цепочки или плоскости, то они формируют 1- или 2-мерную магнитную

систему соответственно. Промежуточные состояния соответствуют спиновым лестницам, представляющим собой две или несколько близких друг к другу магнитных цепочек. Рассмотрим особенности поведения низкоразмерных структур на примере конкретных соединений.

## 5.1. Системы с изолированными спинами и димеры

Если атомы переходного металла в решетке соединения расположены на значительном расстоянии друг от друга, обменное взаимодействие между ними может оказаться очень слабым. Хорошим примером такой системы с изолированными спинами  $\text{Fe}^{2+}$  является флюосиликат  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [71]. В этом соединении орбитальный момент Fe «заморожен» кристаллическим полем, и только спиновый магнитный момент  $S = 2$  участвует в процессах намагничивания. Спиновый гамильтониан системы может быть представлен в виде

$$\hat{H} = DS_z^2 + K(S_x^2 - S_y^2) + g\mu_B \vec{S} \cdot \vec{H}, \quad (5.1)$$

где  $D$  и  $K$  — параметры, характеризующие расщепление уровней в кристаллическом поле;  $H$  — внешнее магнитное поле. При  $H = 0$  минимальную энергию  $E$  имеет состояние с  $S_z = 0$ , а максимальную с  $S_z = \pm 2$ . Во внешнем магнитном поле, направленном вдоль оси  $z$ , уровни с  $S_z = \pm 1$  и  $\pm 2$  расщепляются. При этом чем больше  $|S|$ , тем сильнее расщепление уровней в магнитном поле. Схема расщепления уровней иона  $\text{Fe}^{2+}$  в магнитном поле приведена на рис. 5.1, а. Видно, что с увеличением поля происходит кроссовер уровней и  $z$ -проекция спинового момента в состоянии с минимальной энергией скачком изменяется от 0 до  $-1$ , а затем до  $-2$ . Соответственно кривая намагничивания (рис. 5.1, б) испытывает два скачка в магнитных полях 131 и 409 кЭ.

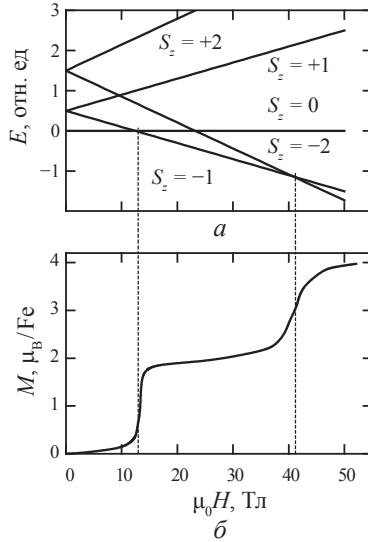


Рис. 5.1. Схема расщепления уровней иона  $\text{Fe}^{2+}$  в магнитном поле (а) и кривая намагничивания образца  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (б) при 2 К

Изолированная пара магнитных ионов (димер) представляет собой простейший магнитный кластер. В модели Гейзенберга гамильтониан димера имеет вид

$$\hat{H} = J \left( \hat{S}_1 \hat{S}_2 \right), \quad (5.2)$$

где  $J$  — параметр обменного взаимодействия;  $\hat{S}_1, \hat{S}_2$  — спиновые операторы двух магнитных ионов, образующих димер [71]. Собственные значения гамильтониана равны

$$E = (J/2) [S(S+1) - S_1(S_1+1) - S_2(S_2+1)],$$

где  $S$  — полный спин системы. При  $J > 0$  (антиферромагнитное взаимодействие) основным состоянием димера, образованного двумя спинами  $S_1 = S_2 = 1/2$ , является спиновый синглет

$$E(S=0) = -(3/4)J.$$

В спиновом синглете проекция суммарного магнитного момента двух спинов на любое направление равна нулю. По отношению друг к другу спины ориентированы антипараллельно, однако определить конкретное их направление в синглете невозможно. Возбужденное состояние  $E(S=1) = +(1/4)J$  при  $J > 0$  представляет собой спиновый триплет, описываемый тремя волновыми функциями. Для триплета проекция суммарного магнитного момента на выделенное направление может принимать одно из трех значений (в том числе и нулевое, но при этом направление спинов в пространстве задать можно). При  $J < 0$  (ферромагнитное взаимодействие) синглетное и триплетное состояния меняются местами.

Синглетное состояние в антиферромагнетиках соответствует минимуму энергии и отделяется от возбужденных триплетных состояний спиновой щелью, т. е. переход из первого в последние требует определенных затрат энергии. Величина энергетической щели для димера со спинами  $1/2$  равна  $\Delta = E(S=1) - E(S=0) = J$ . Спин-синглетное состояние при  $T = 0$  полностью немагнитно и в малых полях не откликается на магнитное поле ( $\chi = 0$ ). Однако с приложением магнитного поля энергия возбужденного ферромагнитного состояния понижается. Уровни синглетного и триплетного состояний пересекаются при значении критического поля

$$H_{\text{кр}} = \frac{J}{g\mu_B}, \quad (5.3)$$

и происходит фазовый переход 1-го рода в магнитное триплетное состояние.

Аналогичное нарушение спин-синглетного состояния происходит с увеличением температуры. За счет смешивания синглетного и триплетного состояний магнитная восприимчивость возрастает от 0 до максимального значения при  $T \approx 0,625 J/k_B$ , а затем уменьшается. В области высоких температур ( $J \ll k_B T$ ) восприимчивость подчиняется закону Кюри — Вейсса  $\chi = C/(T - \theta)$ , где  $\theta = -J/4k_B$ . В целом температурная зависимость магнитной



восприимчивости моля ионов в димеризованном состоянии обычно неплохо описывается уравнением

$$\chi(T) = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{k_B T} \frac{1}{3 + e^{J/k_B T}}, \quad (5.4)$$

где  $N_A$  — число Авогадро.

В структуре  $\text{CuTe}_2\text{O}_5$  ионы  $\text{Cu}^{2+}$  со спином  $S = 1/2$  образуют удаленные друг от друга димеры. Температурная зависимость магнитной восприимчивости этого соединения показана на рис. 5.2.

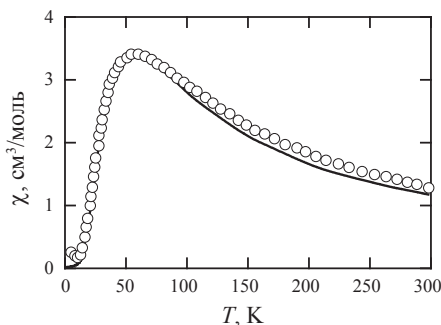


Рис. 5.2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\text{CuTe}_2\text{O}_5$ :

символы — эксперимент, сплошная линия — расчет

В области высоких температур восприимчивость подчиняется закону Кюри — Вейсса с отрицательной парамагнитной температурой Кюри  $\theta = -41$  К. При охлаждении ниже 56 К восприимчивость быстро падает. Оценка магнитного взаимодействия в димерах с помощью (5.4) дает значение  $J = 90$  К [72]. Как видно из экспериментальных данных, восприимчивость при  $T \rightarrow 0$  не обращается в ноль, что обусловлено примесями и несовершенством кристаллической решетки.

## 5.2. Одномерные цепочки спинов и спиновые лестницы

Как было показано ранее в разделе 2.3, изолированная бесконечная цепочка магнитных атомов в изинговском приближении (в пределе бесконечной анизотропии) не упорядочивается при любой конечной температуре. Основное ферро- или антиферромагнитное состояние достигается только при нулевой температуре, и щель в спектре магнитных возбуждений отсутствует. Магнитная восприимчивость цепочки Изинга в магнитном поле, приложенном вдоль оси квантования спинов, имеет вид

$$\chi_{\parallel}(T) = \frac{N_{\Lambda} g^2 \mu_B^2}{4k_B T} e^{J/k_B T}. \quad (5.5)$$

Восприимчивость ферромагнитной цепочки ( $J < 0$ ) равна 0 при  $T = 0$ , возрастает с ростом температуры, достигает максимума и далее убывает в соответствии с законом Кюри (рис. 5.3). Для антиферромагнитной цепочки ( $J > 0$ ) параллельная восприимчивость является монотонной функцией температуры. В направлении, перпендикулярном оси квантования, восприимчивость  $\chi_{\perp}$  не зависит от знака обменного взаимодействия. Выражение для нее можно найти, например, в [72].

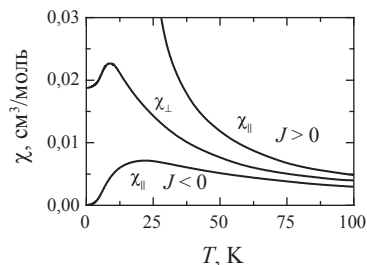


Рис. 5.3. Магнитная восприимчивость линейной цепочки Изинга со спинами 1/2 для  $J > 0$  и  $J < 0$

В случае гейзенберговских цепочек ситуация оказывается несколько более сложной. Согласно расчетам цепочки полуцелочисленных спинов, как и в модели Изинга, не упорядочиваются

при конечных температурах. В таких цепочках наблюдается вырождение основного синглетного и возбужденного триплетного состояний, в спектре магнитных возбуждений нет щели. В работах Холдейна было показано, что при описании низкотемпературного поведения цепочек спинов нужно учитывать коллективные возбуждения всей системы спинов — солитоны. Расчеты показали, что в случае полуцелочисленного спина солитоны всегда формируются. Для системы с целочисленными спинами в основном состоянии солитон отсутствует, формируется синглетное состояние, отделенное от первого возбужденного состояния щелью  $\Delta \approx 0,41J$ .

Наглядное объяснение различного поведения цепочек с разной величиной спина было дано на языке резонансных валентных связей. Основное состояние цепочки спинов  $S = 1$  можно представить в виде валентных связей, соединяющих пару спинов  $S = 1/2$  как две части спина  $S = 1$ . Возникает аналог структуры димеров. На рис. 5.4 приведена температурная зависимость магнитной восприимчивости соединения  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ .

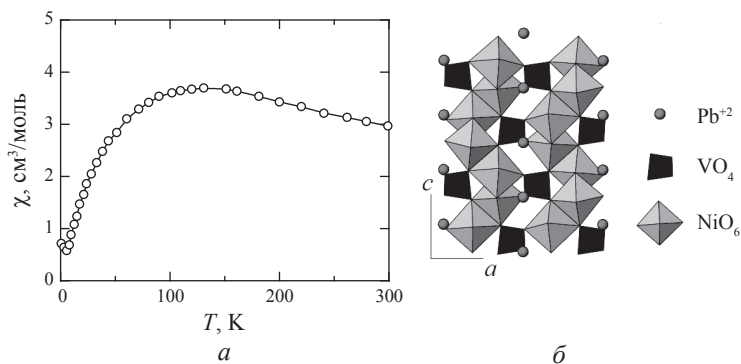


Рис. 5.4. Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  в магнитном поле  $\mu_0 H = 0,1$  Тл (а) и схематическое изображение цепочек Холдейна в этом соединении (б)

В этом соединении ионы  $\text{Ni}^{2+}$  ( $S = 1$ ) формируют винтовые цепочки вдоль оси  $c$ . Магнитная восприимчивость демонстрирует широкий максимум при  $\sim 120$  К и убывает при понижении

температуры в соответствии с экспоненциальным законом  $\chi(T) \sim \exp(-\Delta/k_B T)$ , где  $\Delta \approx 39$  К. При  $T = 0$  восприимчивость не обращается в ноль, что связано с существованием разорванных валентных связей. Величина восприимчивости в низкотемпературном минимуме позволяет оценить длину цепочек магнитных ионов в кристалле.

Чрезвычайно интересным с точки зрения физики является переход в цепочках полуцелочисленных спинов, который получил название спин-Пайерлс. Если решетка деформируема в направлении цепочки спинов, то с целью понижения полной энергии системы может происходить периодическая деформация решетки, которая приводит к удвоению ее периода. Возникает цепочка с альтернированным обменным взаимодействием (два существенно различающихся по величине обменных взаимодействия, последовательно сменяющих друг друга при движении вдоль цепочки), для которой характерны димеризация и формирование синглетного основного состояния. Первые доказательства переходов спин-Пайерлс были получены в органических магнетиках TTF-BDT(Cu), TTF-BDT(Au), MEM-(TCNQ)<sub>2</sub> [71]. Позднее такой переход был обнаружен в металлооксиде CuGeO<sub>3</sub>.

Димеризованное состояние в CuGeO<sub>3</sub> наблюдается при температурах ниже 14 К и в магнитных полях менее 110 кЭ. Магнитное поле разрушает димеризацию и формирует несоизмеримую магнитную структуру. При этом деформация решетки исчезает. На рис. 5.5 приведена кривая намагничивания CuGeO<sub>3</sub>. В малых полях соединение характеризуется низкой магнитной восприимчивостью. Переход в несоизмеримую структуру в магнитном поле  $H_{кр} = 125$  кЭ сопровождается резким увеличением намагниченности.

Критическое поле связано с температурой спин-пайерлсовского перехода  $T_c$  и величиной щели в спектре магнитных возбуждений  $\Delta$  следующими соотношениями [72]:

$$H_{кр} \approx 1,48 \frac{k_B T_c}{g \mu_B} \approx 0,84 \frac{\Delta}{g \mu_B}. \quad (5.6)$$

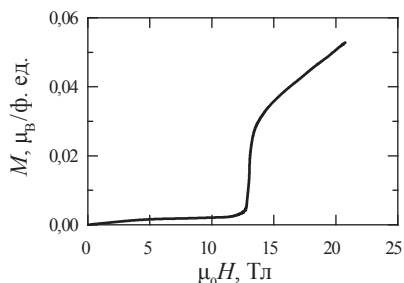


Рис. 5.5. Кривая намагничивания  $\text{CuGeO}_3$  при 4,2 К

По достижении поля  $H_{\text{кр}}$  разрушается лишь небольшая часть димеров (в  $\text{CuGeO}_3$  около 2 %). Образовавшиеся магнитные моменты эквидистантно распределяются по цепочке. По мере увеличения магнитного поля число разрушенных димеров возрастает. Димеризованное состояние полностью разрушается, ферромагнитное насыщение достигается лишь в поле  $\sim 2500$  кЭ.

Если две или три спиновые цепочки расположены близко друг к другу, но отстоят от других пар (троек) цепочек, формируется спиновая структура, получившая название спиновой лестницы. При этом спиновые цепочки с взаимодействием  $J$  между соседними спинами называются направляющими, а связи между спинами соседних цепочек, характеризующиеся взаимодействием  $J'$ , образуют перекладины (ранги) лестницы. Простейшая схематическая модель спиновой лестницы приведена на рис. 5.6, а. Структуры спиновых лестниц наблюдаются для ряда оксидных соединений. В частности, в  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$  формируется спиновая лестница с двумя направляющими, а в  $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$  — с тремя [73].

Свойства лестниц с двумя и тремя направляющими сильно различаются. Спектр магнитных возбуждений лестниц с тремя направляющими не содержит щели. Для лестниц из антиферромагнитно связанных спинов  $S = 1/2$  с двумя направляющими наличие щели и ее величина зависят от соотношения между обменными интегралами  $J$  и  $J'$ . Действительно, при  $J' \gg J$  перекладины лестницы образуют димеры, для которых характерна щель. При

$J' \rightarrow 0$  лестницы превращаются в невзаимодействующие между собой цепочки спинов, и в случае  $S = 1/2$  реализуется бесщелевое состояние. Для наиболее часто реализуемого случая лестниц с двумя направляющими и  $J' \approx J$  величина щели составляет  $\Delta \approx 0,5J$ . Зависимость величины щели от отношения  $J'/J$  приведена на рис. 5.6, б [73].

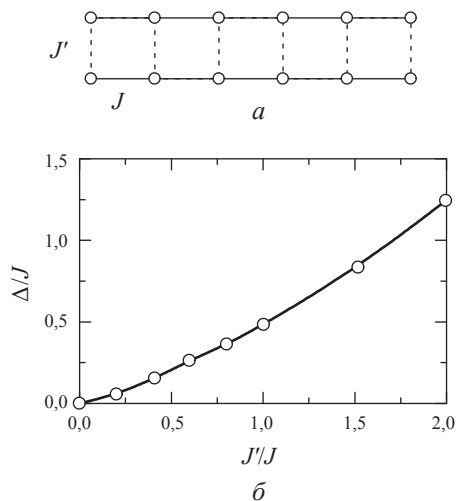


Рис. 5.6. Схематическое изображение (а) и зависимость величины спиновой щели от отношения обменных интегралов  $J'/J$  (б) для спиновой лестницы с двумя направляющими

При смещении одной направляющей по отношению к другой на полпериода возникает зигзагообразная спиновая лестница (рис. 5.7, а). Такая спиновая структура реализуется, в частности, в  $\text{SrCuO}_2$ . Если оба обменных интеграла,  $J$  и  $J'$ , положительны (антиферромагнитное взаимодействие), то формирование упорядоченного основного состояния затруднено вследствие фрустраций. Расчеты показывают, что происходит димеризация и формируется спиновая щель, когда отношение  $J/J'$  превышает 0,25 [74]. С ростом  $J/J'$  величина щели сначала возрастает, а затем экспоненциально спадает (рис. 5.7, б). При  $J/J' > 0,5$  дополнительно

в цепочках может сформироваться спиральная магнитная структура. Ферромагнитное обменное взаимодействие  $J'$  между цепочками способствует формированию дальнего магнитного порядка.

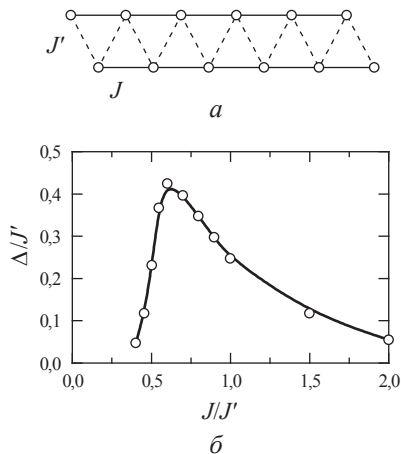


Рис. 5.7. Схематическое изображение (а) и зависимость величины спиновой щели от отношения обменных интегралов  $J'/J$  (б) для зигзагообразной спиновой лестницы с двумя направляющими

В большинстве квазиодномерных соединений при низких температурах на эксперименте наблюдается магнитное упорядочение, чаще всего антиферромагнитного типа. К упорядочению могут приводить даже слабые взаимодействия между цепочками. При учете межцепочечного взаимодействия температуру Нееля  $T_N$  можно оценить из соотношения

$$J' = \frac{k_B T_N}{1,28} \sqrt{\ln \frac{5,8J}{k_B T_N}}. \quad (5.7)$$

В соответствии с этой формулой для случая сильного взаимодействия внутри цепочки  $J = 2000$  К температура Нееля составит достаточно легкоизмеряемое значение 0,5 К уже при величине межцепочечного взаимодействия  $J' = 4$  К.

### 5.3. Двумерные системы

В магнитных материалах достаточно часто встречаются случаи, когда в силу строения решетки либо технологии приготовления мультислойных пленок магнитные взаимодействия вдоль одного выделенного направления оказываются значительно слабее, чем в плоскости, перпендикулярной этому направлению. К квазидвумерным материалам могут быть отнесены, в частности, такие соединения со слоистыми структурами, как  $RMn_2Z_2$ ,  $RMn_6Z_6$  ( $Z = \text{Si, Ge, Sn}$ ), интеркалированные структуры дихалькогенидов переходных металлов [75]. В них конкурируют несколько обменных взаимодействий разного знака и величины, что приводит к многообразию спонтанных и индуцированных магнитным полем фазовых переходов.

Классические двумерные магнитные системы формируются в соединениях с низкой концентрацией магнитных ионов с локализованными магнитными моментами. Дальнее антиферромагнитное упорядочение реализуется в соединениях  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ ,  $\text{CrBr}_3$  [76]. Они представляют собой пример систем с сильными спиновыми флуктуациями. В случае антиферромагнитного взаимодействия между ионами в плоскости часто возникают фрустрированные магнитные структуры. При учете взаимодействий, следующих за ближайшими, такие структуры могут возникать не только для треугольных решеток, но и для квадратных. Фрустрации приводят к подавлению дальнего магнитного порядка и формированию синглетного основного состояния.

Пример такого фрустрированного состояния представляет двумерная сетка ортогональных димеров (рис. 5.8, *a*), рассмотренная теоретически Б. Шастри и Б. Сазерлендом [77]. Для такой модели волновая функция в модели Гейзенберга и характеристики синглетного основного состояния были вычислены точно. Одним из важных результатов работы является вывод о том, что триплетные возбужденные состояния сетки ортогональных димеров сильно локализованы. Это означает, что в магнитном поле синглеты и триплеты могут формировать стабильные упорядоченные структуры.



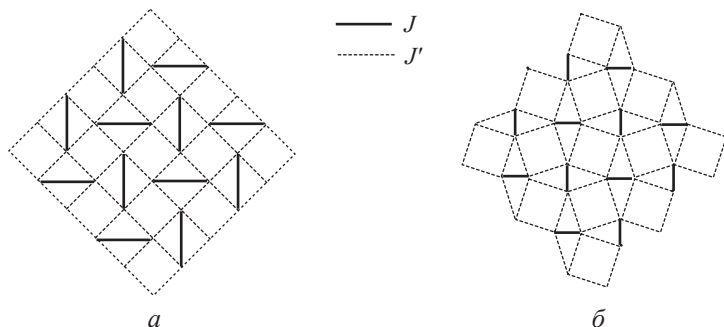


Рис. 5.8. Расположение магнитных димеров в модели Шастри — Сазерленда (а) и в структуре соединения  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  (б)

Экспериментально сетка ортогональных димеров была обнаружена в соединении  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  [78]. Ее структура, приведенная на рис. 5.8, б, слегка отличается от рассмотренной теоретически. Ближайшие ионы  $\text{Cu}^{2+}$  со спином  $1/2$ , расположенные на расстоянии  $0,29$  нм друг от друга и связанные сильным отрицательным обменным взаимодействием  $J$ , образуют димеры. Расстояние между ионами соседних взаимно ортогональных димеров составляет  $0,51$  нм, и соответствующее отрицательное взаимодействие  $J'$  оказывается значительно слабее. Основное состояние характеризуется спиновой щелью  $\Delta = 34$  К. На рис. 5.9 приведена кривая намагничивания  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  в сильных магнитных полях до  $60$  Тл. При увеличении поля до  $20$  Тл в системе возникают триплетные возбужденные состояния и намагниченность начинает нарастать. Но при этом на кривой намагничивания наблюдаются отчетливые плато, соответствующие  $1/8$ ,  $1/4$  и  $1/3$  доли полного магнитного момента ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . В магнитном поле, соответствующем началу плато, разрушается синглетное состояние определенной части димеров и формируется стабильная решетка димеров и тримеров (квадратная или полосовая [72]), для разрушения которой требуется дальнейшее увеличение магнитного поля.

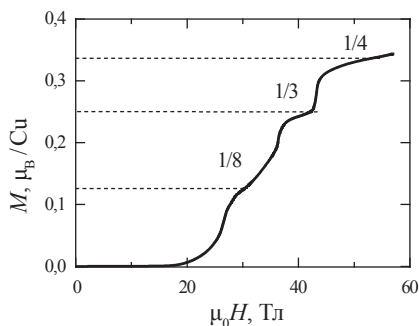


Рис. 5.9. Кривая намагничивания  $SrCu_2(BO_3)_2$ , измеренная в магнитном поле, перпендикулярном  $c$ -оси, при температуре 0,08 К

## 5.4. Нанокластеры

Наноразмерные трехмерные объекты — кластеры и наночастицы — занимают промежуточное положение между отдельными атомами и массивными твердыми телами. Их магнетизм обладает рядом особенностей, позволяющих выделить такие объекты в отдельный класс магнитных материалов.

Кластеры представляют собой группы атомов или молекул, которые удерживаются вместе различными типами связи: ван-дер-ваальсовой, водородной, металлической, ковалентной. Энергия связи обычно составляет от 0,1 до 10 эВ. В состав нанокластера могут входить от нескольких единиц до нескольких миллионов атомов или молекул. Геометрия кластера и количество входящих в его состав атомов зачастую оказывают влияние на его стабильность. В масс-спектрометрических исследованиях различных веществ обнаруживается преимущественное формирование кластеров, количество атомов в которых соответствует так называемым магическим числам. Кластеры благородного газа Ar формируются под действием сил ван-дер-Ваальса. Для них повышенную стабильность имеет икосаэдрическая плотная упаковка атомов. Магические числа 4, 8, 13, 55, 147 связаны с заполнением

икосаэдрических позиций. Металлические кластеры Na обладают электронной структурой, и их магические числа 8, 20, 34, 40, 58 связаны с заполнением электронных оболочек  $1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^2 1f^4 2p^6 2d^{10} \dots$ .

Формирование энергетических зон в нанокластерах имеет свои особенности. Действительно, в системе коллективизированных электронов величина энергии Ферми зависит от плотности электронов в металле  $n/V$  и не зависит от размера частицы (см. (2.63)). Но чем меньше размер частицы, тем меньше в ней свободных электронов и тем меньше число заполненных электронных состояний. Поскольку энергия  $E_F$  фиксирована, расстояние  $\delta$  между энергетическими уровнями увеличивается обратно пропорционально ее объему:

$$\delta \approx E_F / n \propto V^{-1}. \quad (5.8)$$

Изменение структуры энергетических уровней металла при изменении размера образца схематически показано на рис. 5.10. При переходе от объемного металла к металлическому кластеру валентная зона трансформируется в систему дискретных уровней. При этом может возникать запрещенная зона и происходить локализация носителей магнетизма.

Атомные магнитные моменты  $3d$ -переходных металлов напрямую зависят от степени локализации  $3d$ -электронов. Так, магнитный момент атома железа в массивном металле составляет  $2,2 \mu_B$ , в то время как в оксидных соединениях и в системах с изолированными атомами магнитный момент Fe может достигать  $6 \mu_B$ . На рис. 5.11 приведены экспериментальные данные о величинах магнитных моментов Fe в кластерах различного размера. Характерный для массивного металла магнитный момент  $2,2 \mu_B$  реализуется в кластерах с количеством частиц  $n > 500$ . Для кластеров с малым количеством атомов магнитный момент на атом Fe возрастает до  $3,2 \mu_B$  [79]. Еще более значительный рост, от  $0,6$  до  $1,8 \mu_B$  на атом, наблюдается в нанокластерах никеля. В результате локализации носителей магнетизма уменьшение размера кластера

приводит к возникновению магнитного момента у немагнитного 4*d*-переходного металла родия.

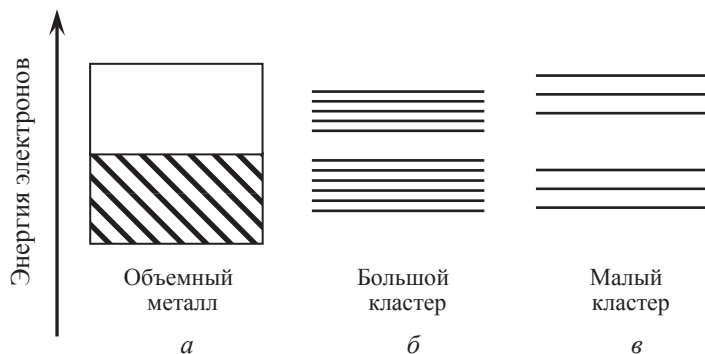


Рис. 5.10. Изменение уровней энергии металла при изменении размера образца: объемный металл (*a*), металлический кластер из 100 (*б*) и 3 (*в*) атомов

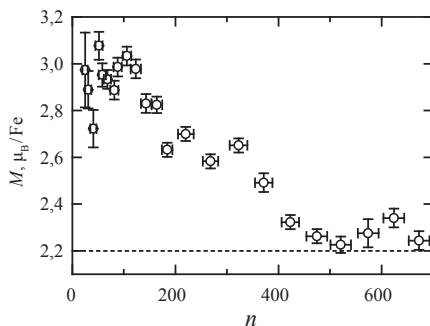


Рис. 5.11. Атомные магнитные моменты для кластеров железа с различным числом атомов *n*

При рассмотрении обменных взаимодействий в нанокластерах большое значение имеет размерный эффект. С уменьшением размера кластера возрастает относительная доля атомов, находящихся на поверхности. Атомы у поверхности взаимодействуют с меньшим числом соседних атомов. Так, для гранецентрированной кубической структуры количество соседних атомов

(координационное число) равно 12. Для частицы диаметром 4 нм среднее число ближайших соседей составляет 10, а при уменьшении диаметра до 1 нм оно уменьшается до пяти. Поэтому переход в наносостояние обычно сопровождается понижением температуры Кюри и Нееля, а также уменьшением температуры плавления. Наряду с обменным взаимодействием внутри кластера зачастую приходится учитывать более слабое взаимодействие между кластерами, которое влияет на температуру магнитного упорядочения. Дальнодействующее магнитное дипольное взаимодействие может приводить к образованию цепочек кластеров.

На рис. 5.12 приведена фазовая диаграмма наночастиц железа как функция размера частиц и температуры, построенная по результатам моделирования методом молекулярной динамики [80]. Видно, что с уменьшением размера температура плавления изменяется незначительно. В то же время в разы изменяются температура Кюри и температура образования цепочек кластеров.

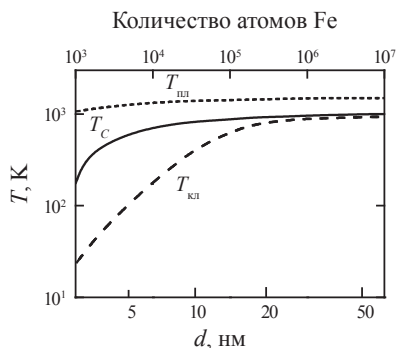


Рис. 5.12. Зависимости температуры плавления  $T_{пл}$ , температуры Кюри  $T_c$  и температуры образования цепочек кластеров  $T_{кл}$  от размера наночастиц железа

Если обменное взаимодействие между ферромагнитными частицами мало по сравнению со взаимодействием внутри частицы, то в системе может наблюдаться явление суперпарамагнетизма. При температурах ниже температуры Кюри частицы малого размера являются однодоменными. Можно считать, что

магнитные моменты всех входящих в кластер атомов параллельны друг другу и образуют результирующий магнитный момент частицы  $M_0$ . При слабом взаимодействии между частицами тепловые флуктуации разориентируют магнитные моменты разных частиц друг относительно друга и средняя намагниченность системы равна нулю. Во внешнем магнитном поле частицы ведут себя как парамагнетики. Если частицы изотропны, то характер намагничивания будет подобен намагничиванию системы парамагнитных ионов с большим значением магнитного момента и будет описываться функцией Ланжевена, аналогичной (2.33):

$$M = nM_0 \left[ \coth \left( \frac{M_0 H}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{M_0 H} \right], \quad (5.9)$$

где  $n$  — число суперпарамагнитных кластеров в единице объема. Для случая слабых магнитных полей справедлива приближенная формула

$$M \approx \frac{nM_0^2 H}{3k_B T}. \quad (5.10)$$

Из-за больших значений  $M_0$  кривая намагничивания суперпарамагнетика, как правило, приближается к насыщению в доступных на эксперименте магнитных полях. Использование соотношений (5.9) и (5.10) для описания кривой намагничивания позволяет определить величину  $M_0$  и оценить средний размер кластеров.

В случае анизотропных частиц магнитный момент кластера ориентируется вдоль направления легкого намагничивания, задаваемого магнитокристаллической анизотропией, анизотропией формы, упругих напряжений и поверхностного натяжения. В частице с одноосной анизотропией для поворота магнитного момента на угол  $\theta$  от оси легкого намагничивания необходимо преодолеть энергию анизотропии

$$E(\theta) = KV \sin^2 \theta, \quad (5.11)$$

где  $K$  — константа анизотропии;  $V$  — объем кластера. Энергия анизотропии имеет два минимума, соответствующих противоположным ориентациям магнитного момента ( $\theta = 0$  и  $\pi$ ). Эти

минимумы разделены энергетическим барьером. При высоких температурах  $k_B T > KV$  и в малых магнитных полях  $H < 2K/M_s$  тепловые флуктуации перебрасывают магнитные моменты через барьер и система ведет себя как парамагнетик. Время суперпарамагнитной релаксации  $\tau_s$  в нулевом магнитном поле определяется выражением

$$\tau_s = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right), \quad (5.12)$$

где типичное значение параметра  $\tau_0$  составляет  $10^{-9}$ – $10^{-11}$  с. Для наблюдения суперпарамагнетизма в наноклстерах необходимо, чтобы время наблюдения было больше времени релаксации  $\tau_s$ .

Поскольку время релаксации зависит от температуры, магнитное состояние ансамбля анизотропных кластеров при разных температурах можно условно разделить на два типа — заблокированное и разблокированное. В разблокированном состоянии при высоких температурах в каждой экспериментальной точке система за время наблюдения успевает приблизиться к равновесному состоянию, и ее поведение типично для парамагнетика. В заблокированном состоянии при низких температурах система не успевает перейти в равновесное состояние за время измерения. Результат измерения в этом случае существенно зависит от магнитной предыстории, а для зависимостей магнитных параметров от времени типично наличие магнитного последействия. Температура, разделяющая заблокированное и разблокированное состояния, называется температурой блокировки  $T_b$ . Ее значение сильно зависит от времени измерения, характерного для каждого из экспериментов, а также от величины энергии межкластерного взаимодействия.

На рис. 5.13 приведены температурные зависимости намагниченности системы нанокластеров кобальта в магнитном поле 0,07 Тл. Для образца, охлажденного в нулевом поле (режим zero field cooling, ZFC), с увеличением температуры намагниченность возрастает, достигает широкого максимума при  $T_b = 60$  К, а затем убывает. При охлаждении образца в магнитном поле (режим FC) в области низких температур  $T < T_b$  сохраняются высокие значения намагниченности. Магнитное состояние в этой области

температур оказывается аналогичным кластерному стеклу. В области температур выше  $T_b$  кривые ZFC и FC полностью совпадают.

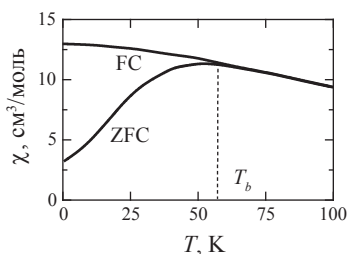


Рис. 5.13. Температурные зависимости намагниченности нанокластеров кобальта в магнитном поле 0,07 Тл.

Охлаждение в магнитном поле (FC) и без поля (ZFC)

Упорядочение магнитных моментов кластера представляет собой коллективное явление. Единичные атомы железа, обладающие магнитным моментом и включенные в немагнитную матрицу, парамагнитны вплоть до самых низких температур из-за отсутствия обменного взаимодействия. Количество взаимодействующих магнитных моментов и соответственно размер кластера должны быть таковыми, чтобы суммарная энергия обменного взаимодействия превосходила энергию тепловых флуктуаций.

Для оценки критического размера кластера, в котором возможно магнитное упорядочение в системе коллективизированных электронов, можно использовать квантовые ограничения. Из соотношения неопределенностей для импульса и координаты имеем  $\Delta p \Delta x = \Delta p d_{\text{кр}} \approx \hbar$ , где  $d_{\text{кр}}$  — критический диаметр кластера. Неопределенность энергии электрона за счет квантового ограничения будет

$$\Delta E = \frac{(\Delta p)^2}{2m} \approx \frac{\hbar^2}{2m d_{\text{кр}}^2}, \quad (5.13)$$

Поскольку за магнитное упорядочение ответственно главным образом обменное взаимодействие, эту энергию нужно приравнять к энергии обменного взаимодействия  $k_B T_C$  массивного материала. Отсюда для критического диаметра кластера будет справедливо выражение



$$d_{\text{кр}} = \frac{\hbar}{\sqrt{2mk_{\text{B}}T_{\text{C}}}}. \quad (5.14)$$

В соответствии с (5.14) для атомов железа оценка критического размера, менее которого кластер теряет магнитное упорядочение и переходит в парамагнитное состояние при любой температуре, составляет  $d_{\text{кр}} \approx 1$  нм. Потеря магнитного упорядочения может являться фазовым переходом как 2-го, так и 1-го рода.

Магнитные фазовые переходы 1-го рода в нанокластерах трудно изучать экспериментально, поскольку всегда имеется разброс кластеров по размерам и разброс величин межкластерных взаимодействий. Такие переходы сильно размыты, и их практически невозможно обнаружить с помощью измерений намагниченности, дающих усредненные характеристики. Гораздо более информативными оказываются спектроскопические методы, позволяющие определять отдельные ферромагнитные и парамагнитные фракции в одном образце. Переходы 1-го рода наблюдали, в частности, в ферригидридах  $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [79]. При исследовании мессбауэровских спектров было обнаружено, что при низких температурах спектры состоят из ферримагнитного секстета и парамагнитного дублета. Повышение температуры приводит к изменению относительной интенсивности этих вкладов, минуя спектры, соответствующие суперпарамагнитному уширению и сдвигу линий.

Термодинамическая теория, объясняющая наличие фазового перехода 1-го рода в нанокластерах, основана на модели Бина — Родбелла (см. раздел 2.9). Уравнение для изменения свободной энергии при переходе кластера из магнитоупорядоченного в парамагнитное состояние записывается с учетом изменения объема кластера в результате магнитострикции, сжимаемости кластера и действия давления за счет поверхностного натяжения. Для изолированного кластера температурная зависимость намагниченности (рис. 5.14) определяется следующим соотношением [Там же]:

$$\frac{T}{T_{\text{C0}}} = \frac{2m(\gamma m^2 / 3 + 1)}{\ln[(1+m)/(1-m)]}, \quad (5.15)$$

где  $m = M/M_s$  — относительная намагниченность. Температура Кюри кластера  $T_{C0} = T_0(1 - \eta\beta P)$  уменьшается по сравнению с температурой Кюри  $T_0$  недеформированного кристалла за счет давления  $P$ , вызываемого поверхностным натяжением. Здесь  $\eta$  — коэффициент объемной сжимаемости,  $\beta$  — константа магнитострикции. Характер магнитного фазового перехода определяет параметр  $\gamma = (3/2)Nk_B T_0^2 \eta \beta^2 / T_{C0}$ . Значения  $\gamma < 1$  соответствуют фазовым переходам 2-го рода, а при  $\gamma \geq 1$  происходит фазовый переход 1-го рода. Скачкообразное изменение намагниченности при переходе 1-го рода показано штриховой вертикальной линией на рис. 5.14.

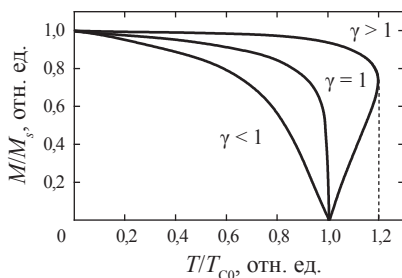


Рис. 5.14. Температурные зависимости намагниченности изолированного кластера для разных значений функции  $\gamma$

Для осуществления магнитных фазовых переходов 1-го рода необходимо выполнение целого ряда условий. Во-первых, вещество должно быть достаточно сжимаемым. Во-вторых, необходимо большое давление поверхностного натяжения, т. е. высокий коэффициент поверхностного натяжения и большая кривизна поверхности (малый размер кластера). Взаимодействие кластера с матрицей и соседними кластерами уменьшает коэффициент поверхностного натяжения и затрудняет реализацию фазового перехода 1-го рода. Поэтому изучение магнитных фазовых переходов в нанокластерах может дать информацию и о размере кластеров, и о величинах межкластерных взаимодействий.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данное учебное пособие подготовлено на основе краткого курса по магнитным фазовым переходам, который автор читает на кафедре магнетизма и магнитных наноматериалов Института естественных наук и математики Уральского федерального университета. Пособие ни в коем случае нельзя рассматривать как источник, достаточный для детального понимания проблемы магнитных фазовых переходов. Задача курса — продемонстрировать важность и актуальность магнитных фазовых переходов в науке о магнетизме и в прикладных аспектах магнитного материаловедения.

К настоящему времени накоплен колоссальный объем материала в данной области исследований. Для углубленного изучения термодинамики фазовых переходов, теории критических явлений читателю следует обратиться к проверенным временем источникам, таким как книги Г. Стенли [81], В. Ф. Елесина и В. А. Кашурникова [82]. Теория фазовых переходов на современном уровне обсуждается в «Курсе лекций по синергетике» В. Ф. Разумова [3].

Основы физики магнетизма и магнитных фазовых переходов в краткой и доступной форме изложены в англоязычной книге Бушоу и Де Бура [6] и более подробно — в двухтомном издании С. Тикадзуми [83, 84]. Отдельные вопросы на хорошем теоретическом уровне разобраны в книге Е. С. Боровика, В. В. Еременко и А. С. Мильнера «Лекции по магнетизму» [85]. Современное состояние теоретической физики магнетизма  $3d$ - и  $4f$ -электронных систем изложено в монографиях В. Ю. Ирхина, Ю. П. Ирхина [65] и В. Ф. Гантмахера [60].

Для углубленного изучения проблем спин-переориентационных фазовых переходов следует порекомендовать книгу К. П. Белова и др. «Ориентационные фазовые переходы в редко-

земельных магнетиках» [35], а также учебное пособие А. С. Москвина и Е. В. Сеницына [86]. Представление о многообразии типов индуцированных магнитным полем фазовых переходов можно получить при чтении обзора К. Киндо и др. [71].

Физика магнитных фазовых переходов — живое и развивающееся направление. Большой вклад в его развитие вносят активно работающие в данном направлении российские ученые: Н. В. Баранов (переходы антиферромагнетик — ферромагнетик), В. Д. Бучельников (термодинамика магнитных фазовых переходов), А. Н. Васильев (переходы в низкоразмерных структурах), В. О. Васьковский (переходы в пленочных структурах), А. К. Звездин, В. Ю. Ирхин, М. Д. Кузьмин, М. В. Медведев, А. С. Москвин, Е. В. Розенфельд (теория магнитных фазовых переходов), С. М. Стишов (квантовые фазовые переходы), А. М. Тишин (магнитокалорический эффект), В. В. Устинов (металлическая спинтроника) и многие другие. Далеко не исчерпывающий перечень оригинальных публикаций, использованных при подготовке данного издания, приведен в списке литературы.

Автор признателен М. И. Барташевичу, Е. Г. Герасимову и А. С. Москвину за полезное обсуждение, а также В. О. Васьковскому за постоянный интерес и ценные замечания при подготовке рукописи.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Херд К. М. Многообразие видов магнитного упорядочения в твердых телах // УФН. 1984. Т. 142, вып. 2. С. 331–355.
2. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. Т. 8 : Электродинамика сплошных сред. М. : Наука, 1982. 621 с.
3. Разумов В. Ф. Курс лекций по синергетике. Ч. 1. Черноголовка : ИПХФ РАН, 2002. 128 с.
4. Белов К. П., Горяга А. Н. К термодинамическому описанию намагничивания ферромагнетиков вблизи температуры Кюри // ФММ. 1956. Т. 2, вып. 1. С. 3–9.
5. Королев А. В., Куркин М. И., Соколов О. Б. Правило  $2^{1/3}$  для магнитной восприимчивости гадолиния // ФТТ. 2010. Т. 52, вып. 3. С. 520–525.
6. Buschow K. H. J., de Boer F. R. Physics of magnetism and magnetic materials. N. Y. : Kluwer Academic Publ., 2004. 182 p.
7. Onsager L. Crystal statistics. I. A two-dimensional model with an order-disorder transition // Phys. Rev. 1944. Vol. 65, Iss. 3–4. P. 117–149.
8. Coey J. M. D. Louis Néel: Retrospective (invited) // J. Appl. Phys. 2003. Vol. 93, Iss. 10. P. 8224–8229.
9. Дзялошинский И. Е. Термодинамическая теория «слабого» ферромагнетизма антиферромагнетиков // ЖЭТФ. 1957. Т. 32, вып. 6. С. 1547–1562.
10. Туров Е. А. Физические свойства магнитоупорядоченных кристаллов. М. : Изд. АН СССР, 1963. 223 с.
11. Левитин Р. З., Маркосян А. С. Зонный метамагнетизм // УФН. 1988. Т. 155, вып. 6. С. 623–657.
12. Aoki M., Yamada H. Electronic structure and magnetism of C15-type Laves phase compounds  $Y(\text{Co}, \text{Al})_2$  and  $Y(\text{Co}, \text{Si})_2$  // Phys. B. 1992. Vol. 177, Iss. 1–4. P. 259–261.
13. Goto T., Sakakibara T., Murata K. et al. Itinerant electron metamagnetism in  $\text{YCo}_2$  and  $\text{LuCo}_2$  // J. Magn. Magn. Mater. 1990. Vol. 90–91. P. 700–702.
14. Shimizu. M. Itinerant electron metamagnetism // J. Phys. Paris. 1982. Vol. 43, Iss. 1. P. 155–163.

15. Yamada H. Metamagnetic transition and susceptibility maximum in an itinerant-electron system // Phys. Rev. B. 1993. Vol. 47, Iss. 17. P. 11211–11219.
16. Mushnikov N. V., Goto T., Kamishima K. et al. Magnetic properties of the 5f itinerant electron metamagnet UCoAl under high pressure // Ibid. 1999. Vol. 59, Iss. 10. P. 6877–6885.
17. Mushnikov N. V., Goto T., Andreev A. V. et al. Effect of external pressure on magnetism of  $\text{U}(\text{Co}_{0.98}\text{Fe}_{0.02})\text{Al}$  // Ibid. 2002. Vol. 66, Iss. 6. P. 064433.
18. Александрян В. В., Баранов Н. В., Козлов А. И. Зонный метамагнетизм  $d$ -подсистемы монокристалла  $\text{ErCo}_2$ : исследование магнитных и электрических свойств // ФММ. 1988. Т. 66, вып. 4. С. 682–688.
19. Bartashevich M. I., Aruga Katori H., Goto T. et al. Collapse of the itinerant Co moment in  $\text{Er}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Co}_2$  by the application of high magnetic fields // Physica B: Condens. Matter. 1997. Vol. 229, Iss. 3–4. P. 315–320.
20. Vonsovsky S. V., Irkhin Yu. P., Irkhin V. Yu. et al. Temperature induced ferromagnetism — pyromagnetism // J. Phys. Coll. 1988. Vol. 49, No C8. P. 253–254.
21. Brouha M., Buschow K. H. J. Pressure dependence of the Curie temperature of intermetallic compounds of iron and rare-earth elements, Th, and Zr // J. Appl. Phys. 1973. Vol. 44, Iss. 4. P. 1813–1816.
22. Andreev A. V. Thermal expansion anomalies and spontaneous magnetostriction in R-T intermetallics (T = Co and Fe) // Handbook of Magnetic Materials / Ed. K. H. J. Buschow. Vol. 8. North-Holland, Amsterdam, 1995. P. 59–187.
23. Гражданкина Н. П. Магнитные фазовые переходы I рода // УФН. 1968. Т. 96, вып. 2. С. 291–325.
24. Bean C. P., Rodbell D. S. Magnetic disorder as a first-order phase transformation // Phys. Rev. 1962. Vol. 126, Iss. 1. P. 104–115.
25. Гантмахер В. Ф., Долгополов В. Т. Квантовые фазовые переходы «Локализованные — делокализованные электроны» // УФН. 2008. Т. 178, вып. 1. С. 3–24.
26. Шангина Е. Л., Долгополов В. Т. Квантовые фазовые переходы в двумерных системах // Там же. 2003. Т. 173, вып. 8. С. 801–812.
27. Löhneysen H.V., Pietrus T., Portisch G. et al. Non-Fermi-liquid behavior in a heavy-fermion alloy at a magnetic instability // Phys. Rev. Lett. 1994. Vol. 72, Iss. 20. P. 3262–3265.

28. *Custers J., Gegenwart P., Wilhelm H. et al.* The break-up of heavy electrons at a quantum critical point // *Nature*. 2003. Vol. 424, Num. 6948. P. 524–527.
29. *Steppke A., KÜchler R., Lausberg S. et al.* Ferromagnetic quantum critical point in the heavy-fermion metal  $\text{YbNi}_4(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)_2$  // *Science*. 2013. Vol. 339, Iss. 6122. P. 933–936.
30. *Стушов С. М.* Квантовые фазовые переходы // *УФН*. 2004. Т. 174, вып. 8. С. 853–860.
31. *Stewart G. R.* Non-Fermi-liquid behavior in *d*- and *f*-electron metals // *Rev. Mod. Phys.* 2001. Vol. 73, Iss. 4. P. 797–856.
32. *Lyubutin I. S., Struzhkin V. V., Moronovich A. A. et al.* Quantum critical point and spin fluctuations in lower-mantle ferropericlase // *P. Natl. Acad. Sci. USA*. 2013. Vol. 110, Iss. 18. P. 7142–7147.
33. *Kittel C.* Model of exchange-inversion magnetization // *Phys. Rev.* 1960. Vol. 120, Iss. 2. P. 335–342.
34. *Liu J. P., de Boer F. R., de Châtel P. F. et al.* On the 4f-3d exchange interaction in intermetallic compounds // *J. Magn. Magn. Mater.* 1994. Vol. 132, Iss. 1–3. P. 159–179.
35. *Белов К. П., Звездин А. К., Кадомцева А. М.* Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках. М. : Наука, 1979. 317 с.
36. *Белов К. П., Звездин А. К., Кадомцева А. М. и др.* Переходы спиновой переориентации в редкоземельных магнетиках // *УФН*. 1976. Т. 119, вып. 3. С. 447–466.
37. *Asti G., Bolzoni F.* Theory of first order magnetization processes: uniaxial anisotropy // *J. Magn. Magn. Mater.* 1980. Vol. 20, Iss. 1. P. 29–43.
38. *Bozorth R. M.* Determination of ferromagnetic anisotropy in single crystals and polycrystalline sheets // *Phys. Rev.* 1936. Vol. 50, Iss. 11. P. 1076–1081.
39. *Atsmony U., Dariel M.* Magnetic anisotropy and hyperfine interactions in  $\text{CeFe}_2$ ,  $\text{GdFe}_2$ , and  $\text{LuFe}_2$  // *Ibid.* B. 1974. Vol. 10, Iss. 5. P. 2060–2067.
40. *Онопrienко Л. Г.* Влияние магнитной кристаллографической анизотропии на некоторые магнитные свойства одноосных ферромагнетиков // *ФММ*. 1964. Т. 17, вып. 3. С. 350–360.
41. *Melville D., Khan W. I., Rinaldi S. et al.* First order magnetisation processes in  $\text{Pr}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$  alloys // *IEEE Trans. Magn.* 1976. Vol. 12, Iss. 6. P. 1012–1214.

42. Мушников Н. В., Терентьев П. Б., Розенфельд Е. В. и др. Магнитная анизотропия соединения  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  и его гидрида  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_4$  // ФММ. 2007. Т. 103, вып. 1. С. 42–53.
43. Verhoeven J. D., Ostenson J. E., Gibson E. D. et al. The effect of composition and magnetic heat treatment on the magnetostriction of  $\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_y$  twinned single crystals // J. Appl. Phys. 1989. Vol. 66, Iss. 2. P. 772–779.
44. Sarkis A., Callen E. Magnetic anisotropy of rare-earth — transition-metal compounds // Phys. Rev. B. 1982. Vol. 26, Iss. 7. P. 3870–3877.
45. Розенфельд Е. В. Физические причины возникновения скачков в процессе вращения намагниченности двухподрешеточного ферри-магнетика при низких температурах // ЖЭТФ. 2003. Т. 124, вып. 5. С. 1068–1079.
46. Kuz'min M. D. High-field low-temperature magnetisation curves of anisotropic ferromagnets // J. Magn. Magn. Mater. 2011. Vol. 323, Iss. 8. P. 1068–1082.
47. Herpin A., Meriel P. Etude de l'antiferromagnetisme helicoidal de  $\text{MnAu}_2$  par diffraction de neutrons // J. Phys. Radium. 1961. Vol. 22, Iss. 6. P. 337–348.
48. Rosenfeld E. V., Mushnikov N. V. Double-flat-spiral magnetic structures: Theory and application to the  $\text{RMn}_6\text{X}_6$  compounds // Physica B. 2008. Vol. 403, Iss. 10–11. P. 1898–1906.
49. Matsuo A., Suga K., Kindo K. et al. Study of the Mn-Mn exchange interactions in single crystals of  $\text{RMn}_6\text{Sn}_6$  compounds with  $R = \text{Sc}, \text{Y}$  and  $\text{Lu}$  // J. Alloy. Compd. 2006. Vol. 408. P. 110–113.
50. Розенфельд Е. В., Мушников Н. В., Дякин В. В. Вложенные спирали в слоистых магнетиках // ФММ. 2009. Т. 107, вып. 6. С. 599–610.
51. Счастливец В. М., Калетина Ю. В., Фокина Е. А. Мартенситное превращение в магнитном поле. Екатеринбург : ИФМ УрО РАН, 2007. 322 с.
52. Kainuma R., Imano Y., Ito W. et al. Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation // Nature. 2006. Vol. 439, Iss. 7079. P. 957–960.
53. Васильев А. Н., Бучельников В. Д., Такаги Т. и др. Ферромагнетики с памятью формы // УФН. 2003. Т. 173, вып. 6. С. 577–608.



54. Heczko O., Straka L., Lanska N. et al. Temperature dependence of magnetic anisotropy in Ni-Mn-Ga alloys exhibiting giant field-induced strain // J. Appl. Phys. 2002. Vol. 91, Iss. 10. P. 8228–8230.
55. Caron L., Ou Z. Q., Nguyen T. T. et al. On the determination of the magnetic entropy change in materials with first-order transitions // J. Magn. Magn. Mater. 2009. Vol. 321, Iss. 21. P. 3559–3566.
56. Tishin A. M. Magnetocaloric effect in the vicinity of phase transitions // Handbook of Magnetic Materials. Vol. 12 / ed. K. H. J. Buschow. Amsterdam : North-Holland, 1999. P. 395–524.
57. Bruck E. Developments in magnetocaloric refrigeration // J. Phys. D: Appl. Phys. 2005. Vol. 38, Iss. 23. P. R381–R391.
58. Gschneidner Jr. K. A., Pecharsky V. K., Tsokol A. O. Recent developments in magnetocaloric materials // Rep. Progr. Phys. 2005. Vol. 68, Iss. 6. P. 1479–1539.
59. Грюнберг П. А. От спиновых волн к гигантскому магнетосопротивлению и далее // УФН. 2008. Т. 178, вып. 12. С. 1349–1358.
60. Гантмахер В. Ф. Электроны в неупорядоченных средах. М. : Физматлит, 2013. 288 с.
61. Shapira Y., Foner S., Oliveira N. F. et al. Resistivity and Hall effect of EuSe in fields up to 150 kOe // Phys. Rev. B. 1974. Vol. 10, Iss. 11. P. 4765–4780.
62. Локтев В. М., Погорелов Ю. Г. Особенности физических свойств и колоссальное магнитосопротивление манганитов // ФНТ. 2000. Т. 26, вып. 3. С. 231–261.
63. Нагаев Э. Л. Манганиты лантана и другие магнитные полупроводники с гигантским магнитосопротивлением // УФН. 1996. Т. 166, вып. 8. С. 833–858.
64. Loshkareva N. N., Gorbunov D. I., Andreev A. V. et al. Metamagnetic transition of martensitic type in electron-doped manganites  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.10, 0.12$ ) // J. Alloy. Compd. 2013. Vol. 553. P. 199–203.
65. Ирхин В. Ю., Ирхин Ю. П. Электронная структура, физические свойства и корреляционные эффекты в  $d$ - и  $f$ -металлах и их соединениях. М. : Ин-т компьютер. исслед. ; Ижевск : Регулярная и хаотическая динамика, 2008. 476 с.
66. Мощалков В. В., Брандт Н. Б. Немагнитные Кондо-решетки // УФН. 1986. Т. 149, вып. 4. С. 585–634.

67. Lawrence J. M., Riseborough P. S., Parks R. D. et al. Valence fluctuation phenomena // Rep. Progr. Phys. 1981. Vol. 44, Iss. 1. P. 1–84.
68. Sarrao J. L. Physics of YbInCu<sub>4</sub> and related compounds // Physica B. 1999. Vol. 259–261. P. 128–133.
69. Mushnikov N. V., Goto T., Yoshimura K. et al. High-field magnetostriction in valence fluctuating compound YbInCu<sub>4</sub> // Phys. Rev. B. 2004. Vol. 70, Iss. 5. P. 054411–1–8.
70. Mushnikov N. V., Goto T., Rozenfeld E. V. et al. Magnetic anisotropy of pure and doped YbInCu<sub>4</sub> compounds at ambient and high pressures // J. Phys. : Condens. Matter. 2003. Vol. 15, Iss. 17. P. 2811–2823.
71. Kindo G., Motokawa M., DeBoer F. R. et al. Field-induced magnetic phase transitions. High Magnetic Fields. Pt. 3. 2006. P. 125–148.
72. Васильев А. Н., Маркина М. М., Попова Е. А. Спиновая щель в низкоразмерных магнетиках // ФНТ. 2005. Т. 31. С. 272–299.
73. Dagotto E., Rice T. M. Surprises on the way from one- to two-dimensional quantum magnets: the ladder materials // Science. 1996. Vol. 271. P. 618–623.
74. White S. R., Affleck I. Dimerization and incommensurate spiral spin correlations in the zigzag spin chain: Analogies to the Kondo lattice // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 54, Iss. 14. P. 9862–9869.
75. Baranov N. V., Gerasimov E. G., Mushnikov N. V. Magnetism of compounds with a layered crystal structure // Phys. Met. Metallogr. 2011. Vol. 112, Iss. 7. P. 711–744.
76. Катанин А. А., Ирхин В. Ю. Магнитный порядок и спиновые флуктуации в низкоразмерных системах // УФН. 2007. Т. 177, вып. 6. С. 639–662.
77. Shastry B. S., Sutherland B. Exact ground state of a quantum mechanical antiferromagnet // Physica B. 1981. Vol. 108. P. 1069–1070.
78. Kageyama H., Yoshimura K., Stern R. et al. Exact dimer ground state and quantized magnetization plateaus in the two-dimensional spin system SrCu<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> // N. Phys. Rev. Lett. 1999. Vol. 82. P. 3168–3171.
79. Суздалев И. П. Физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М. : КомКнига, 2006. 592 с.
80. Hucht A., Buschmann S., Entel P. et al. Molecular dynamics simulations of the dipolar-induced formation of magnetic nanochains and nanorings // Europhysics Letters. 2007. Vol. 77. P. 57003.

81. *Стенли Г.* Фазовые переходы и критические явления. М. : Мир, 1973.
82. *Елесин В. Ф., Кашурников В. А.* Физика фазовых переходов. М. : МИФИ, 1997.
83. *Тикадзуми С.* Физика ферромагнетизма. Магнитные свойства вещества. М. : Мир, 1983.
84. *Тикадзуми С.* Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практические применения. М. : Мир, 1987.
85. *Боровик Е. С., Еременко В. В., Мильнер А. С.* Лекции по магнетизму. М. : Физматлит, 2005.
86. *Москвин А. С., Синицын Е. В.* Ориентационные фазовые переходы : метод. указ. по теории твердого тела. Свердловск : Изд-во УрГУ, 1990.

Учебное издание

Мушников Николай Варфоломеевич

МАГНЕТИЗМ  
И МАГНИТНЫЕ ФАЗОВЫЕ  
ПЕРЕХОДЫ

Учебное пособие

Заведующий редакцией *М. А. Овечкина*

Редактор *Т. А. Федорова*

Корректор *Т. А. Федорова*

Компьютерная верстка *Н. Ю. Михайлов*

Компьютерный набор *В. Н. Лепаловский*

План выпуска 2017 г. Подписано в печать 18.04.2017.  
Формат  $60 \times 84 \frac{1}{16}$ . Бумага офсетная. Гарнитура Times.  
Уч.-изд. л. 8,5. Усл. печ. л. 9,8. Тираж 50 экз. Заказ № 29.

Издательство Уральского университета  
620000, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ  
620000, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.

Тел.: +7 (343) 350-56-64, 350-90-13

Факс +7 (343) 358-93-06

E-mail: [press-urfu@mail.ru](mailto:press-urfu@mail.ru)



### **МУШНИКОВ НИКОЛАЙ ВАРФОЛОМЕЕВИЧ**

Академик РАН, доктор физико-математических наук, профессор кафедры магнетизма и магнитных наноматериалов Уральского федерального университета. Окончил физический факультет Уральского государственного университета (1982). Заведующий отделом магнитных материалов Института физики металлов УрО РАН (2009). Член редколлегии журнала «Физика металлов и металловедение», Научного совета по проблеме «Магнетизм» ИФМ УрО РАН, диссертационного совета УрФУ. Заместитель председателя УрО РАН. Сфера научных интересов – экспериментальная физика магнитных явлений, магнетизм интерметаллических соединений, новые магнитные материалы.